



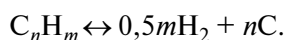
54.057; 54-162; 669-1

*Т.С. Кольцова, А.Г. Насибулин,
Е.С. Васильева, В.В. Егоров*

СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Углеродные наноструктуры имеют широчайшее многообразие их морфологических форм. Графеновые слои в них могут быть расположены перпендикулярно оси волокна, под углом к ней или параллельно [1]. В случае газофазного синтеза существование такого разнообразия форм углеродных структур имеет несколько вариантов объяснения, в числе которых: различная морфология поверхности наночастиц металла-катализатора [2]; кристаллографические особенности строения частиц [3]; содержание водорода в газовой фазе, влияющее на скорость роста углеродных наноструктур [4–6].

Как известно из научной литературы [5, 7], водород тормозит дезактивацию катализатора. При увеличении содержания водорода до определенного уровня эффект его воздействия преобладает над эффектом снижения количества непосредственного источника углерода — углеводорода. При дальнейшем увеличении содержания водорода ситуация меняется, и количество углеродных наноструктур резко уменьшается, так как согласно принципу Ле-Шателье равновесие реакции разложения углеводорода при добавлении в систему водорода сдвигается в сторону образования исходного углеводорода:



Кроме того, водород способен гидрировать карбиды металлов с образованием легких углеводородов. Благодаря этому свойству он также влияет и на образование углерода. Увеличение количества водорода снижает начальную скорость роста углеродных структур.

В случае использования СО в качестве углеродсодержащего газа в отсутствие водорода углерод отлагается преимущественно с образованием углеродных нанотрубок и углеродных пленок, у которых нет насыщенных связей на торцевых гранях. При разбавлении СО водородом образуются многостенные углеродные нанотрубки

с коаксиально-коническим расположением плоскостей или углеродные нановолокна (УНВ) с «бамбуковым» строением. Таким образом, угол наклона конусов графита зависит от количества водорода в реакционной смеси [4].

В работах, посвященных использованию углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) для синтеза углеродных нанотрубок, влияние водорода описывается с точностью до наоборот: с уменьшением содержания углерода в газовой фазе, с одной стороны, уменьшается выход продукта, а с другой, улучшается его качество [5, 8, 9]. Это также зависит от материала катализатора и используемого углеродсодержащего газа.

Если зауглероживание происходит в среде чистого или разбавленного инертным газом углеводорода, то создаются благоприятные условия для возникновения зародышей фазы графита, блокирующей поверхность металла и вызывающей быструю дезактивацию катализатора. Значительное (в сотни раз) разбавление углеводорода водородом приводит к увеличению индукционного периода до нескольких часов [10].

В предшествующих работах [11–13] нами была показана возможность газофазного синтеза углеродных нановолокон из смесей этилен — водород и ацетилен — водород с использованием меди в качестве катализатора. Поэтому целью данной работы было изучение структуры и морфологии углеродных нановолокон, синтезированных на поверхности медных частиц, при изменении соотношения «водород : этилен» в газовой фазе.

Материалы и методика эксперимента

Углеродные наноструктуры на медных наночастицах были получены методом газофазного синтеза при температуре 940 °С с использованием этилена в качестве источника углерода. Соотношения С:Н в этилен-водородной смеси составили 1:8; 1:9,5 и 1:11,5. Общий расход газов

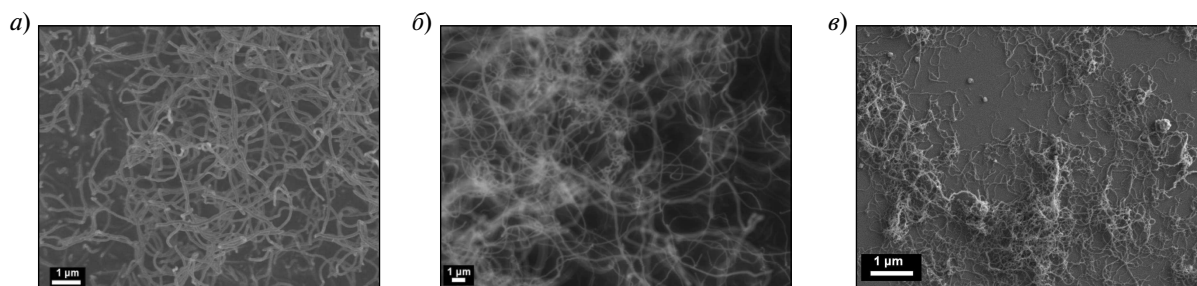


Рис. 1. СЭМ-изображения углеродных наноструктур, синтезированных при соотношениях С:Н, равных 1:8 (а), 1:9,5 (б) и 1:11,5 (в)

составил около $400 \text{ см}^3/\text{мин}$, время синтеза — 20 мин.

Для исследования влияния соотношения углерод : водород в газовой фазе были проведены эксперименты по синтезу углеродных наноструктур на поверхности наночастиц меди со средним размером 80–100 нм.

Наночастицы были получены методом импульсного лазерного напыления на кремниевую подложку (параметры: 250 импульсов, частота 25 Гц, температура 700°C). Электронно-микроскопические исследования проводились с помощью растрового (Leo DSM 982 Gemini и JEOL JSM-7500F) и просвечивающего электронного микроскопа (Philips CM200 FEG).

Результаты эксперимента

Как видно из рис. 1, при увеличении содержания водорода в газовой смеси диаметр углеродных структур несколько уменьшается. При соотношениях С:Н, равных 1:8 и 1:9,5, средний диаметр УНВ составляет соответственно 90 и 75 нм. На СЭМ-изображении образца, синтезированного при соотношении 1:11,5, видно значительное уменьшение количества

продукта, углеродное волокно, представленное на рис. 1, в, имеет диаметр 45 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на малых увеличениях показано, что синтезированный углеродный продукт представляет собой графеновые слои (подобные были получены при синтезе на микронных частицах [11]) и углеродные нановолокна (рис. 2). Можно предположить, что медные частицы вместе с кварцевой подложкой сначала покрываются графеновыми слоями, а далее уже идет рост УНВ.

Адгезия углеродных структур с медью, по всей видимости, невелика, о чем свидетельствует присутствие волокон, «оторванных» от медных частиц (рис. 3); можно предположить корневой механизм роста УНВ.

При более крупных увеличениях видно, что при большем содержании углерода в газовой фазе значительные изменения происходят именно на внешней стороне волокна (рис. 4).

Структура УНВ имеет две области: центральную, которая представляет собой графеноподобные слои, находящиеся под углом к оси симметрии, и «периферийную», углеродные

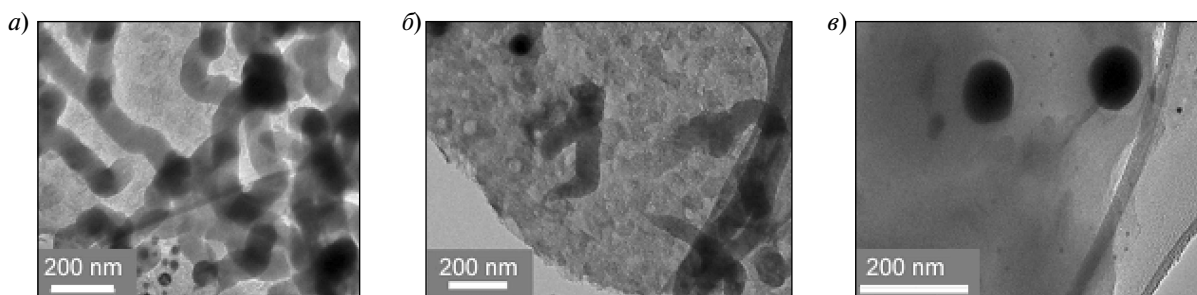


Рис. 2. ПЭМ-изображения при малых увеличениях углеродного продукта, синтезированного при 940°C в течение 20 мин. Соотношения С:Н равны 1:8 (а), 1:9,5 (б) и 1:11,5 (в)

слои в которой расположены параллельно к оси волокна.

Большее содержание углерода в газовой фазе приводит к образованию большого количества «периферийных» слоев (как это видно на рис. 4).

Диаметр центральной зоны (в которой графеновые слои расположены под углом) составляет 45–50 нм в обоих случаях, в то время как диаметр волокна зависит от количества «периферийных» слоев, которые, по-видимому, «до-страиваются» к волокну из газовой фазы.

Дальнейшее уменьшение содержания углерода в газовой фазе приводит к получению в основном графеновых слоев с небольшим количеством углеродных волокон и значительно меньшего числа графеновых слоев и центральной зоной в 20 нм (рис. 5).

Помимо количества «периферийных» углеродных слоев, количество углерода в газовой фазе в значительной степени определяет «центральную» структуру УНВ.

При соотношении $C:H = 1:8$ угол между углеродными слоями составляет 90° .

Средний диаметр волокна, как было указано ранее, составил 90 нм. Как видим (рис. 6, а), в центре имеются пустоты, структура волокна представляет собой нечто среднее между «бамбуковым» волокном и «стопкой чашек» [1].

Увеличение соотношения углерод : водород до 1:9,5 приводит к уменьшению угла между графеновыми слоями до 70° (рис. 6, б). При этом

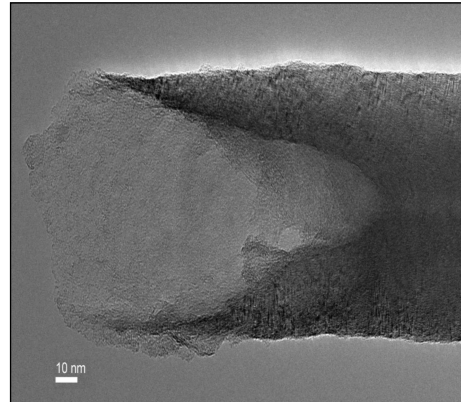


Рис. 3. ПЭМ-изображение «хвоста» углеродного нановолокна, оторвавшегося от каталитической частицы

волокно имеет более четкую «бамбуковую» структуру. Уменьшение содержания этилена в газовой фазе привело к снижению количества углеродного продукта за счет уменьшения количества «периферийных» углеродных слоев, располагающихся параллельно оси волокна. При понижении соотношения $C:H$ до 1:11,5 наблюдается покрытие поверхности медных частиц и кварцевой подложки слоем углерода толщиной до десятка графеновых слоев.

Рост нановолокон большого диаметра при этом подавляется, однако в образце наблюдается незначительное количество углеродных волокон с заметно меньшим числом слоев (рис. 6, в).

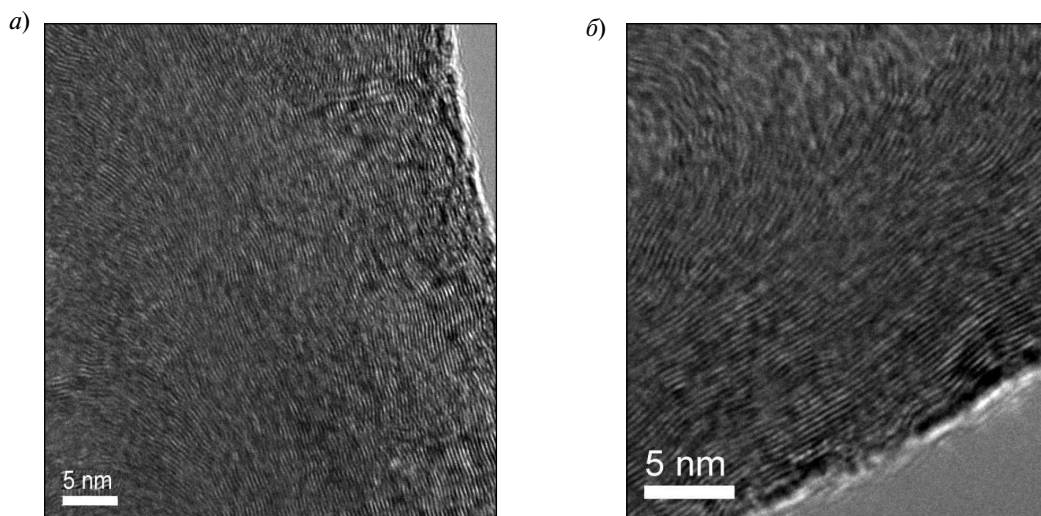


Рис. 4. ПЭМ-изображение структуры углеродного волокна, синтезированного при 940°C в течение 20 мин. Соотношения $C:H$ равны 1:8 (а); 1:9,5 (б)

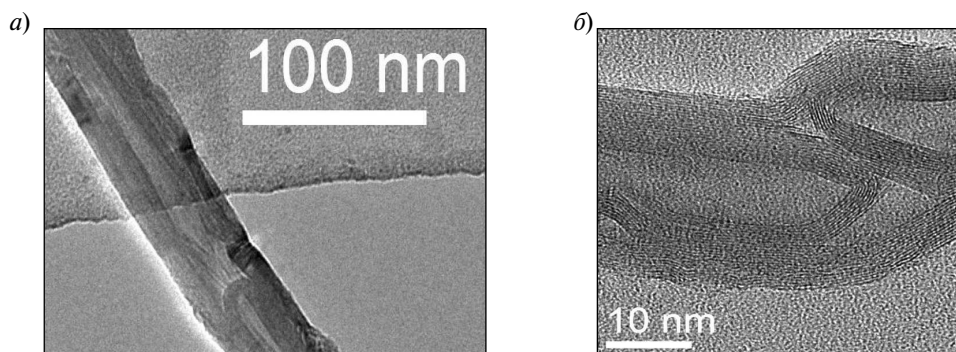


Рис. 5. ПЭМ-изображение структуры углеродного волокна, синтезированного при 940 °С, в течение 20 мин. Соотношение С:Н равно 1:11,5

Угол графеновых слоев уменьшается до 30°. Диаметр УНТ составляет 40–45 нм.

В связи с этим можно предложить следующий механизм роста углеродных структур на поверхности медных частиц. На первой стадии происходит восстановление оксида меди водородом. При введении этилена в систему происходит его разложение, при этом углерод, выделившийся на поверхности катализатора, покрывает его. В момент, когда происходит полное покрытие каталитической частицы углеродным слоем, графеновые слои «достраиваются» к выделившемуся, образуя графены на подложке, и появляются центры кристаллизации графита на медной частице (рис. 7).

Согласно работам Чеснокова и Буянова [3, 14], рассматривающих рост углеродных наноструктур на медно-никелевом сплаве, образование зародышей графита должно происходить на гранях (111) из-за кристаллографического соответствия граней (111) ГЦК-решетки и плоскости (002) графита. Межплоскостное расстояние в направлении (111) составляет 0,208 нм (файл

№ 04—0836 картотеки ASTM). Наиболее близким по значению межплоскостного расстояния (а именно, 0,1808 нм) является направление (200). Согласно ПЭМ-изображению (рис. 8) расстояние между плоскостями медной частицы составило $0,200 \pm 0,01$ нм, что ближе к данным по направлению (111).

Таким образом, можно считать, что в нашем случае (см. рис. 7) как раз наблюдаются углеродные плоскости (002), расположенные перпендикулярно граням меди (111).

После появления центров кристаллизации графита на гранях (111) начинается рост углеродных структур, сопровождающийся реконструкцией медной частицы. В этот период скорость выделения углерода возрастает и выходит на стационарный уровень. Форма кристалла металла существенно зависит от интенсивности выделения атомов углерода, их массопереноса и особенностей графитовой структуры [15]. Чем интенсивнее процесс, тем менее устойчива структура металлической частицы, в связи с чем возникает большое количество дефектов в струк-

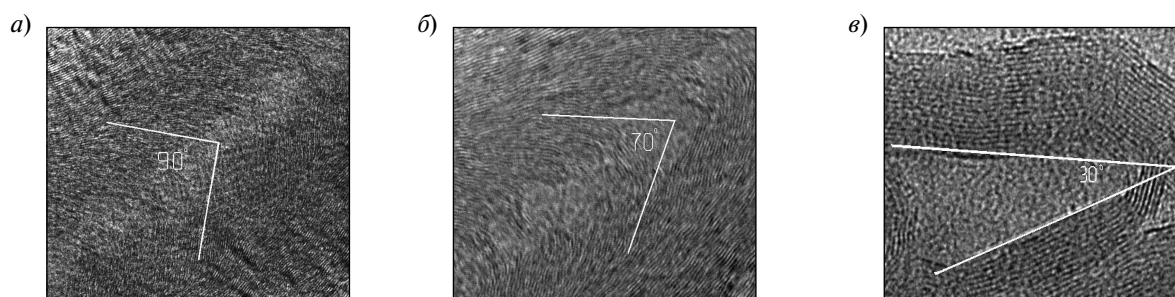


Рис. 6. ПЭМ-изображения углеродного продукта, синтезированного при 940 °С в течение 20 мин. Соотношения С:Н равны 1:8(а), 1:9,5 (б) и 1:11,5 (в)

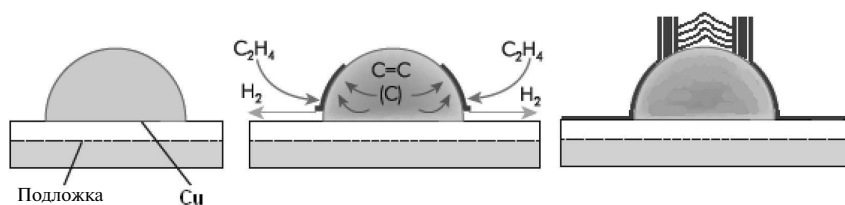


Рис. 7. Схема роста углеродных наноструктур на медном катализаторе

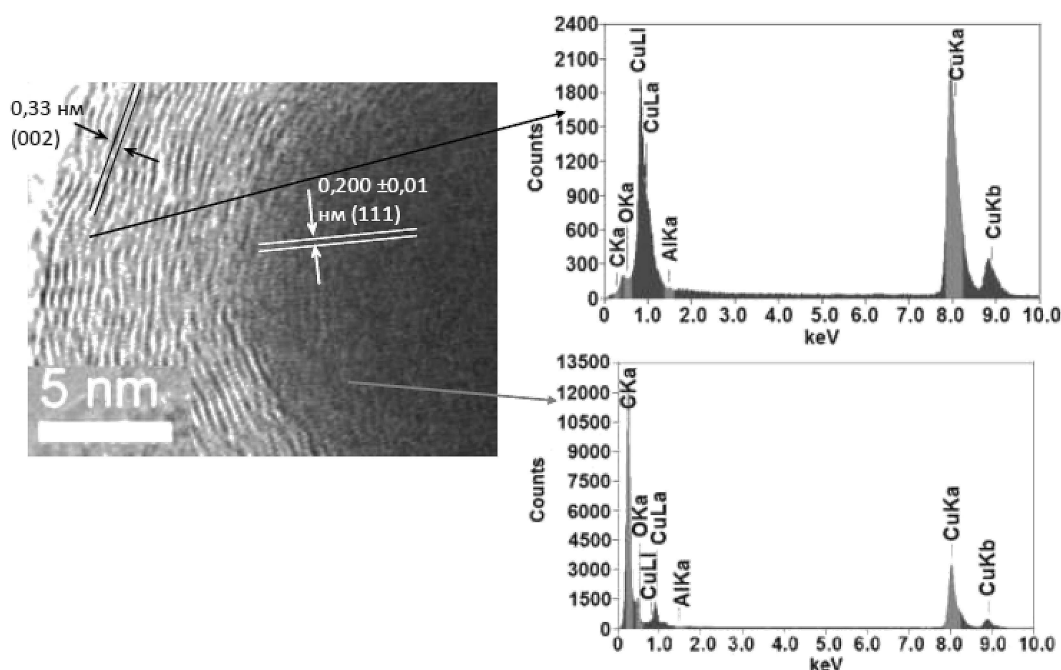


Рис. 8. ПЭМ-изображение и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии медной частицы и УНВ, синтезированной на ней

туре медной частицы. Неравномерное поступление атомов углерода на поверхность частицы приводят к несовершенности и дефектности углеродных структур.

Таким образом, соотношение «углерод : водород» в газовой фазе значительно влияет на скорость роста углеродных структур. При использовании этилен-водородной смеси были проведены эксперименты по синтезу углеродных структур на медных наночастицах. Соотношения С:Н равны 1:8 и 1:9,5 приводят к получению графеновых слоев и УНВ со средним диаметром соответственно 90 и 75 нм. При соотношении 1:11,5 продуктом являются графеновые слои и незначительное количество волокон с диаметром 40–45 нм.

При росте углеродных наноструктур на медном катализаторе образование зародышей графита должно происходить на гранях (111) из-за кристаллографического соответствия граней (111) ГЦК-решетки и плоскости (002) графита.

При малых количествах этилена процессы диффузии, выделения и роста углеродных структур в медной частице происходят с меньшей скоростью, тем самым как в структуре каталитической частицы, так и в углеродном продукте значительно снижается число дефектов и при этом количество продукта. В связи с чем при синтезе углеродных наноструктур необходимо определять компромиссный режим между качеством и количеством получаемого продукта.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Раков, Э.Г.** Нанотрубки и фуллерены [Текст]: Учебн. пособие / Э.Г. Раков.— М.: Университетская книга, Логос, 2006.— 376 с.
2. **Liao, X.Z.** Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth [Текст] / X.Z. Liao, A. Serquis // Applied physics letters.— 2003. Vol. 82, № 16.
3. **Чесноков, В.В.** Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах [Текст] / В.В. Чесноков, Р.А. Буянов // Успехи химии.— 2000, Vol. 69 № 7.
4. **Nolan, P.E.** Carbon [Текст] / P.E. Nolan, M.J. Schabel, D.C. Lynch, A.H. Cutler.— 199 533, p. 79.
5. **Romero A.** Microporous and Mesoporous Materials.— 2008, № 110.— P. 318–329.
6. **Veríssimo, C.** / C. Veríssimo et al. J. Braz // Chem. Soc.— 2006, Vol.17, № . 6, 1124–1132,.
7. **Patil, K.C.** Combustion synthesis: an update [Текст] / K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani // Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci.— 2002, № 6.— P. 507.
8. S. Chaisitsak et al. / Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 438–444.
9. **Скичко, Е.А.** Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава / Е.А. Скичко, Д.А. Ломакин, Ю.В. Гаврилов, Э.М. Кольцова // Fundamental research.— 2012, № 3.
10. **Буянов, Р.А.** В кн. Гетерогенный катализ. Ч1. (Тр. IV Международн. симп.) 1979, С. 355
11. **Koltsova, T.S.** New Hybrid Copper Composite Materials Based on Carbon Nanostructures [Текст] / T.S. Koltsova [et al.] // Journal of Materials Science and Engineering Ser. B.— 2012, № 2 (4). P. 240–246.
12. **Nasibulina, L.I.** Direct Synthesis of Carbon Nanofibers on The Surface of Copper Powder [Текст] / L.I. Nasibulina, T.C. Koltsova, T. Joentakanen // Carbon.— 2010. Vol. 48. P. 4556–4577.
13. **Кольцова, Т.С.** Новые гибридные композиционные материалы «медь — углеродные нановолокна» [Текст] / Т.С. Кольцова, А.Г. Насибулин, О.В. Толочко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. (2010). № 4(90).
14. В.В. Чесноков, Р.А. Буянов // Мембраны, 2005, № 4 (28)
15. Р.А. Буянов, В.В. Чесноков // Химия в интересах устойчивого развития. 1997 № 5, с. 619.