

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПИРОЛИЗОМ CH_4 НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Fe/Mo/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

Фурсиков П.В.^(а), Володин А.А.^(а), Ходос И.И.^(б), Касумов Ю.А.^(б), Тарасов Б.П.^{(а)*}

^(а) Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^(б) Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
142432 Черноголовка, Россия

*Тел.: +7-096-5221743; Факс: +7-096-5155420; E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Введение

Для пиролитического синтеза хорошо структурированных углеродных нанотрубок, регулярно расположенных на плоской подложке, широко используют катализаторы на основе $3d$ -металлов в виде нанесенных наноразмерных частиц и приготовленных методами фотолитографии тонких пленок [1]. Выращивание нанотрубок на выбранных местах подложки дает возможность получать материалы, перспективные для молекулярной электроники. В наших предыдущих работах мы показали, что островковые пленки Co на подложке $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, полученные методом ВЧ-диодного распыления и фотолитографии, могут быть использованы в качестве катализатора для синтеза одностенных (ОНТ) и многостенных (МНТ) углеродных нанотрубок [2].

Известно также, что присутствие Mo в $3d$ -металлическом катализаторе повышает его каталитическую активность [3]. Целью данной работы был синтез УНТ пиролизом метана на катализаторе, представляющем собой островковые пленки Fe/Mo , нанесенные на $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ подложку, а также изучение влияния водорода в газовой фазе на количество и структуру образующихся углеродных нанотрубок.

Методика эксперимента

Углеродные нанотрубки синтезировались пиролизом метана в условиях проточного газового реактора в диапазоне температур 800–1000°C. Скорость потока метана во всех экспериментах была постоянной – 150 мл/мин. Метан разбавлялся водородом, чей поток варьировался от 10 до 50 мл/мин. Продолжительность процесса во всех экспериментах была постоянной – 20 мин.

Катализатор $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Fe/Mo}$ был получен методом ВЧ-диодного распыления [2]. Средняя толщина слоев Fe и Mo была 1 нм и 0.2 нм, соответственно. Пластика с катализатором помещалась в центральную зону реактора, который затем вакуумировался и заполнялся водородом. Процедура повторялась для удаления нежелательных газовых примесей, главным образом, кислорода. После

достижения рабочей температуры к потоку водорода добавлялся метан. По завершении синтеза реактор охлаждался в токе чистого H_2 .

Углеродные продукты пиролиза исследовались методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии. Особое внимание в ходе эксперимента уделялось влиянию содержания водорода в газовой фазе на количество и структуру образующихся УНТ.

Результаты и обсуждение

При температуре 800°C наряду с ОНТ образовывались и нановолокна, а при 1000°C наблюдалось образование очень небольшого числа нанотрубок, очевидно, вследствие быстрого зауглероживания рабочей поверхности катализатора. Для эффективного роста ОНТ в ходе пиролиза метана при данных условиях оптимальная температура была 900°C (Рис.1–3).

Даже небольшие изменения скорости подачи водорода существенно влияли на количество образующихся углеродных нанотрубок. При содержании водорода в смеси 25 об. % нанотрубки образовывались только в небольшом количестве (рис. 1).

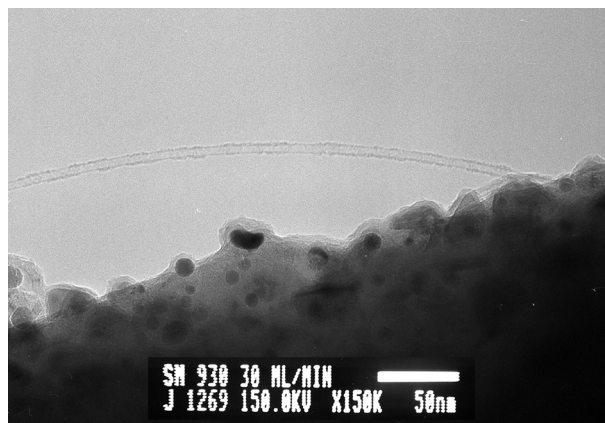


Рис.1. ПЭМ микрофотография образца, полученного пиролизом метана при 900°C, содержание H_2 – 25 об. %.

По-видимому, при таком содержании водорода в газовой фазе, равновесие сильно

сдвинуто в сторону газообразных продуктов. При уменьшении содержания водорода (до 21 об. %) образуется большее количество ОНТ (рис.2). Однако, при дальнейшем снижении количества водорода до 17 об.% наряду с ОНТ было отмечено образование многостенных и двустенных нанотрубок (рис.3, 4).

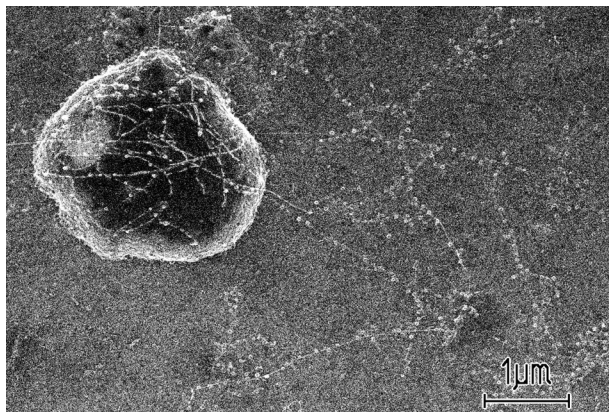


Рис.2. СЭМ микрофотография образца, полученного пиролизом метана при 900°C, содержание H_2 – 21 об. %.

Анализ влияния температуры и содержания водорода в подаваемой в реактор газовой смеси на свойства образующихся углеродных наноструктур позволяет сделать заключение, что их образование и рост на катализаторе Fe/Mo протекают согласно механизму разложение-диффузия-высаждение [4]. Исходная молекула углеводорода распадается на поверхности каталитической частицы с последовательным отрывом H от хемосорбированного CH_m фрагмента. Затем атомы углерода диффундируют по направлению к другой поверхности катализатора, на которой происходит рост углеродных нанотрубок. Для их эффективного роста скорость высаждения углерода (v_{prec}) должна превышать скорость подвода углерода из газовой фазы (v_{sup}). В случае, когда $v_{prec} < v_{sup}$, поверхность катализатора зауглероживается, что ведет к прекращению роста УНТ.

Суммируя результаты работы, можно заключить, что наличие Mo в биметаллическом катализаторе способствует проведению реакции разложения углеводорода при более низких температурах, при этом повышается эффективность использования водорода для снижения скорости зауглероживания рабочей поверхности катализатора.

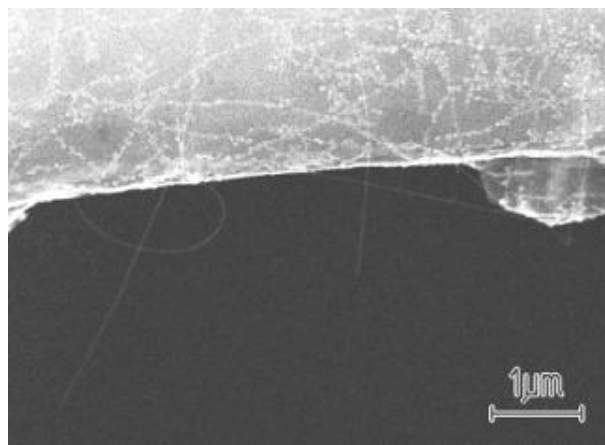


Рис.3. СЭМ микрофотография образца, полученного пиролизом метана при 900°C, содержание H_2 – 17 об. %.

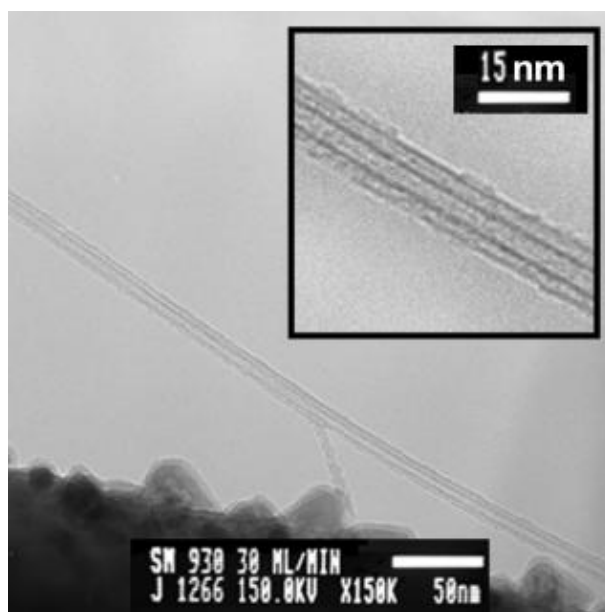


Рис.4. ПЭМ микрофотография образца, полученного пиролизом метана при 900°C, содержание H_2 – 14 об. %.

Работа поддержана РФФИ (грант 97255), Грантом Президента РФ (No 1083), МНТЦ (Проект No 2760).

Литература

1. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE), 2004;(10):5–21.
2. Khodos I.I., Tarasov B.P., Kasumov Yu.A., *et al.* Proceedings of 7-th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2004), (June 20–24, 2004; Wiesbaden/Germany), p.56.
3. Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Kirn U.J., *et al.* Nanoletters, 2002;2(5):525–530.
4. Yang R.T., Chen J.P. J.Catal., 1989;115:52–59.