

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ПАРОВ ЭТАНОЛА

Редькин А.Н.*, Кипин В.А., Маляревич Л.В.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
1424432 г. Черноголовка, Московская обл., Россия

*e-mail: arcadii@ipmt-hpm.ac.ru

Введение

В ряде публикаций последних лет в качестве перспективного реагента для синтеза углеродных нанотрубок рассматривается этанол [1-4]. Отмечается ряд преимуществ каталитического CVD процесса с применением паров спирта. Это - высокая селективность, возможность получения одностенных нанотрубок, не содержащих примесей других форм углерода, относительно низкая температура синтеза. В настоящей работе нами изучены особенности процесса каталитического пиролиза этанола и установлены основные закономерности синтеза углеродных нановолокнистых материалов из его паров.

Результаты и обсуждение

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе проточного типа, снабженном системой дозированной подачи спирта. Для нагрева реакционной смеси использовали внешнюю печь. Расход жидкого спирта варьировали в пределах 1 – 0,25 мл/мин. В качестве газа-носителя использовали аргон. В различных экспериментах расход аргона составлял 10 – 100 мл/мин. Эксперименты проводили как при атмосферном, так и при пониженном давлении (0,1 атм). В качестве катализатора использовали никель. Каталитический материал pripravляли по разработанной нами методике. Для получения основы беззольную фильтровальную бумагу обрабатывали раствором тетраэтоксисилана (ТЭС) с последующим гидролизом. Далее образцы отжигали на воздухе при 700°C. Полученную «бумагу» из спеченных тонкостенных микротрубок из оксида кремния пропитывали раствором нитрата никеля и прокаливали при 600°C. Приготовленный таким образом каталитический материал имеет развитую поверхность и хорошую газопроницаемость. В экспериментах использовали образцы с содержанием NiO 10 и 25 масс.%.

Состав газовой среды в процессе пиролиза контролировали с помощью ИК спектроскопии. Скорость осаждения углерод-

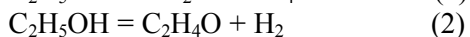
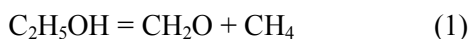
ного наноматериала оценивали по привесу массы подложки с катализатором.

Проведенные исследования выявили ряд особенностей процесса синтеза УНТ из паров этанола. Установлено, что осаждение углеродного нановолокнистого материала начинается при температуре выше 400°C. Скорость осаждения резко возрастает с ростом температуры, достигая максимума при 550°C. При этой температуре при атмосферном давлении за 30 мин может достигаться 70-кратный (7000%) прирост массы углеродного депозита по отношению к массе катализатора. Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению выхода продукта (в 5-10 раз при 750°C). До температуры 750°C процесс протекает строго селективно. Никакого осаждения углерода на стенках реактора и на контрольных подложках без катализатора не происходит. При увеличении температуры процесса выше 750°C скорость осаждения углеродного нанодепозита незначительно возрастает. Однако при этом имеет место побочный неселективный процесс пиролиза.

Другой особенностью синтеза УНТ из паров этанола является необычная зависимость скорости осаждения продукта от места расположения подложки с катализатором в реакторе. При малых расходах спирта и аргона максимальный привес наблюдается на подложке, расположенной в начале реактора. На последующих подложках наблюдается постепенное снижение массы депозита. Такое поведение можно объяснить обеднением реакционной смеси по мере продвижения вдоль реактора. Однако при увеличении расхода спирта наблюдается снижение привеса на подложке расположенной в начале реактора, а максимальный привес имеют подложки, расположенные ближе концу реактора. Аналогичное явление имеет место при увеличении потока аргона.

При пониженном давлении (0,1 атм) сохраняются основные особенности процесса, описанные выше. Вместе с тем скорость образования продукта существенно уменьшается.

Для объяснения указанных особенностей нами были проанализированы ИК спектры газов, выходящих из реактора при условиях проведения синтеза с максимальным выходом. При этом варьировались скорости расхода спирта, а также количество и расположение каталитического материала в реакторе. Установлено, что при отсутствии каталитического материала пары этанола, проходя сквозь реактор, практически не претерпевают изменений. При наличии катализатора, расположенного в начале реактора, и высоких расходах спирта и аргона в ИК спектре выходящих из реактора газов, кроме полос поглощения, относящихся к этанолу, обнаруживается полоса при 1725 см^{-1} , характерная для альдегидов, а также дублет при 2140 см^{-1} , принадлежащий монооксиду углерода, и интенсивные острые пики при 3020 и 1305 см^{-1} , относящиеся к метану. При малых расходах спирта, а также при заполнении реактора каталитическим материалом по всей длине в спектре выходящих газов дополнительно появляется интенсивная полоса при 2350 см^{-1} , относящаяся к диоксиду углерода [5]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе пиролиза молекулы этанола претерпевают цепочку химических превращений, в соответствии с реакциями (1 – 5).



Метан при температуре ниже 750°C , по-видимому, в процессе образования углеродного нанодепозита не участвует. В то же время наличие диоксида углерода в газообразных продуктах однозначно свидетельствует о протекании в системе реакции диспропорционирования CO (5), эффективным катализатором которой является никель.

Таким образом, особенности синтеза углеродных наноматериалов и паров спирта, такие как низкая температура и высокая селективность процесса, наличие максимума на зависимости выхода продукта от температуры, снижение скорости роста с увеличением расхода спирта, связаны, по видимому, с реакцией (5).

Продукты синтеза образцов, полученных в различных условиях, исследованы методами электронной микроскопии, КР спектроскопии, окислительного ДТА и др. Показано, что в зависимости от условий могут быть получены углеродные нановолокна толщиной $50 - 80\text{ нм}$ и меньше, а также углеродные нанотрубки. Общая тенденция такова, что с увеличением температуры и уменьшением скорости роста и давления формируется материал с более совершенной структурой. Существенное влияние имеет также способ приготовления каталитического материала и проведение предварительных операций непосредственно перед синтезом (обработка аммиаком, восстановление водородом и т.п.)

Выводы

Установлено, что при газофазном каталитическом синтезе углеродных нановолокнистых материалов из паров этанола на катализаторе протекает ряд химических реакций, связанных с разложением молекул спирта на более простые компоненты. При температуре ниже 750°C ответственной за выделение углерода является реакция диспропорционирования монооксида углерода, которая и определяет основные особенности процесса. Продуктами синтеза, в зависимости от условий проведения, могут быть углеродные нановолокна различной толщины, а также углеродные нанотрубки.

Литература

1. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. Chem. Phys. Lett. 2002; **313**: 229-234.
2. Редькин А.Н., Маляревич Л.В. Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола. Неорганические материалы. 2003; **39**(4): 433-437.
3. Okazaki T., Shinohara H. Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes by hot-filament assisted chemical vapor deposition. Chem. Phys. Lett. 2003; **376**: 606-611.
4. Pan C., Bao Q. Well-aligned carbon nanotubes from ethanol flame. J. Mater. Sci. Lett. 2002, **21**, 1927-1929.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: «Мир», 1976.