

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВОДОРАСТВОРИМЫХ НОСИТЕЛЯХ

Котёл Л.Ю.*, Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В.

Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

* E-mail: buliuh@ukr.net

Введение

Метод синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) осаждением в парах многими признаётся наиболее удобным для масштабирования в крупнотоннажное производство. На процесс влияет выбор катализатора, источника углерода, температура, парциальное давление компонентов синтеза, природа носителя катализатора. Условие, необходимое для роста углеродных наноразмерных структур, формирование на поверхности носителя наночастиц металлов подгруппы железа. Использование оксида кремния, прежде всего с развитой поверхностью типа МСМ-41, силикагелей, цеолитов, признано эффективным для получения УНТ. В работах [1, 2] для синтеза нанотрубок (НТ) использовали мембраны оксида алюминия. Предполагается, что Al_2O_3 проявляет свою каталитическую активность в реакциях пиролиза углеводородов и тем самым уменьшает образование пиролитического углерода на его поверхности. При получении НТ с использованием карбоната кальция в качестве носителя производят отделение НТ от носителя с катализатором в один этап разбавленной азотной кислотой, а также осуществляют, вероятно, частичную очистку нанотрубок от других форм углерода.

Замена традиционных носителей принципиально новыми даст возможность расширить существующие синтетические ограничения.

Целью работы являлось установление условий синтеза УНТ на водорастворимых носителях – хлориде натрия и сульфате калия.

Материалы и методы исследования

В горизонтальный кварцевый реактор диаметром 42 мм помещали кварцевую лодочку, на одну половину которой наносили слой носителя катализатора – водорастворимые соли щелочных металлов – хлорид натрия и сульфат калия, на другую – ацетилацетоната никеля (II). В инертной атмосфере аргона температуру медленно повышали до 250–300°C. При этом ацетилацетонат никеля (II), имеющий температуру возгонки 132°C, переходил в газообразное состояние. Дальше происходило

его термическое разложение, что приводило к образованию частиц металла на поверхности водорастворимой подложки. По истечении получаса в систему подавали смесь аргона с ацетиленом (C_2H_2) с целью увеличения содержания углерода в реагирующей смеси, при этом температуру повышали до 600°C. Синтезированный углеродсодержащий композит обрабатывали тёплой дистиллированной водой для удаления подложки – водорастворимых солей. Полученную углеродную фракцию использовали в дальнейших исследованиях. Нанотрубки идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II).

Результаты исследований и их обсуждение

Соли с высокой температурой плавления NaCl ($T_{\text{пл}}=801^\circ\text{C}$) и K_2SO_4 ($T_{\text{пл}}=1076^\circ\text{C}$) выбраны нами в качестве модельных водорастворимых носителей катализаторов, так как пиролиз источника углерода в среде инертного газа приводит к получению УНТ, как правило, в температурном интервале 500–800°C. Нанесение источника катализатора – ацетилацетоната никеля (II) производилось из газовой фазы, что дало возможность избежать воздействия жидкой среды в процессе получения нанотрубок. Использование ацетилена в синтезе УНТ позволило избежать недостатка углерода в реакционной смеси. Разложение ацетилацетоната никеля (II) при температуре 300°C приводит к образованию наночастиц металла, при более высоких температурах (до 600°C) может протекать окислительно-восстановительная реакция между Ni(II,III) и C_2H_2 с образованием металлического никеля. После пиролитического синтеза УНТ подложку растворяли в тёплой воде. Углеродную фракцию отделяли методом центрифугирования. На рис. 1 представлена типичная электронная фотография синтезированных нами УНТ, волокон.

Диаграмма распределения НТ по внешним диаметрам (рис. 2, а) имеет выраженный максимум, отвечающий нанотрубкам с диаметром около 7 нм. Наибольшее количество нанотрубок имеет диаметры

5-28 нм. На рис. 2, б представлена диаграмма распределения НТ по внутренним диаметрам, она имеет максимум, относящийся к нанотрубкам с внутренним диаметром 3 нм.

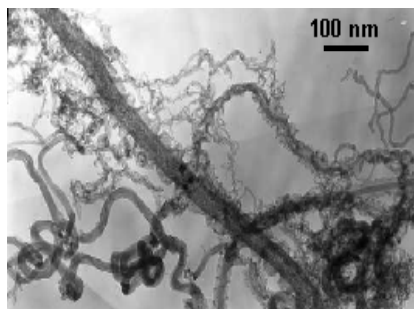


Рис. 1. Электронная фотография УНТ на просвет.

Наибольшее количество их с диаметрами от 1 до 15 нм. Минимальный внешний и внутренний диаметр нанотрубок равны 3 и 1 нм соответственно, а максимальный – 125 и 52 нм.

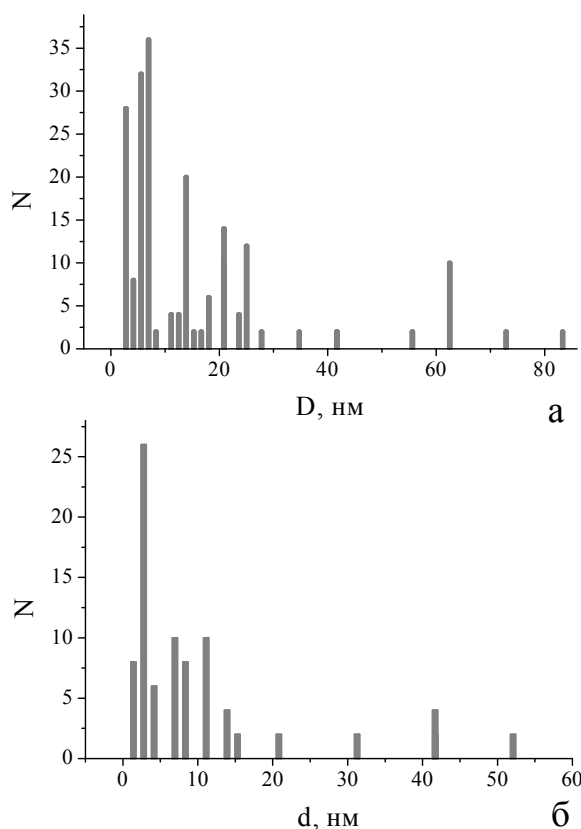


Рис. 2. Распределение УНТ по внешним D (а) и внутренним d (б) диаметрам. N – количество нанотрубок.

На наш взгляд, наблюдаемое значительное распределение УНТ по диаметрам может быть объяснено механизмом формирования наночастиц катализаторов на плоской, не развитой поверхности кристаллов солей, который может существенно отличаться в зависимости от методики синтеза и природы носителя.

Потенциальные преимущества методики с использованием водорастворимых подложек заключаются в исключении негативного воздействия кислот, щелочей на стадии отделения носителя на модифицирующий компонент нанотрубок. Например, при растворении плавиковой кислотой Al_2O_3 , на котором синтезированы борсодержащие УНТ, будет происходить химическая реакция с выделением BF_3 , HBF_4 по причине высокой энергии связи В–F. Следовательно, произойдет уменьшение содержания бора в НТ, что нежелательно, например, при применении нанотрубок в литиевых конденсаторах в качестве активного наполнителя.

Тенденцией в развитии промышленности является внедрение безотходных технологий. При масштабировании синтеза УНТ с использованием водорастворимых носителей катализаторов это достигается повторным их использованием в химическом цикле тривиальным химическим способом – выделением из раствора.

Выводы

Разработана методика синтеза углеродных нанотрубок с использованием водорастворимых носителей катализатора. Предложенные нами подложки позволяют избежать химических реакций между кислотами, щелочами и модифицирующими нанотрубки компонентами. Показана возможность регенерации носителей катализаторов.

Литература

1. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I. et al. Synthesis of carbon nanotubes from a chlorine-containing precursor and their properties: Carbon 2004;42:2581-2587.
2. Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V. et al. Physicochemical properties of multilayer N-containing carbon nanotubes: Rus. J. Phys. Chem. 2004;78(1):121-125.