

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ОЧИСТКИ

Объедков А.М.*, Каверин Б.С., Домрачев Г.А., Зайцев А.А., Кириллов А.И.,
Титова С.Н., Кетков С.Ю., Семенов Н.М., Жогова К.Б.¹, Зайковский В.И.²

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, ул. Тропинина 49, Нижний
Новгород, 603950 Россия

⁽¹⁾ Российский федеральный ядерный центр–ВНИИ Экспериментальной физики, ул. Мира 37,
Саров, 607190 Россия

⁽²⁾ Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, проспект академика Лаврентьева 5,
Новосибирск, 630090 Россия

* Fax: +7(8312)127497, E-mail: amo@iomc.ras.ru

Введение

Известно, что при использовании каталитических методов синтеза многостенных углеродных нанотрубок (УМНТ), частицы катализаторов в виде нанокристаллитов или нанопроволок соответствующих металлов или их карбидов присутствуют в различных участках как внутри, так и на верхушках УМНТ [1-2]. Помимо каталитических наночастиц свежеприготовленные УМНТ могут также содержать аморфный углерод, нанокристаллиты графита, а также частицы металлов катализаторов, покрытых графитоподобными оболочками. Разработаны технологии очистки УМНТ, позволяющие в итоге избавиться от такого рода примесей. Для очистки УМНТ в основном используют сухие и "мокрые" методы. Сухие методы включают окисление полученных УМНТ на воздухе, в атмосфере кислорода или CO_2 . В "мокрых" методах, в большинстве случаев, используют обработку свежеприготовленных УМНТ концентрированными или разбавленными растворами неорганических кислот при нагревании или при воздействии ультразвука.

В данной работе представлены результаты исследования изменения структурных характеристик УМНТ, полученных пиролизом смесей ферроцена и толуола и подвергнутых далее некоторым стадиям очистки с целью получения УМНТ свободных от примесей железа в любой его форме.

Результаты и обсуждение

Многостенные, частично Fe-наполненные, углеродные нанотрубки (УМНТ) в виде покрытий толщиной до 4 мкм из вертикально ориентированных УМНТ, получены методом МОСVD ($700-900^\circ\text{C}$) из смесей ферроцена с толуолом в кварцевом реакторе с двухступенчатой системой нагревательных печей, в потоке аргона по методике приведенной в

работе [1]. Методом окислительной термогравиметрии были проведены исследования термических характеристик полученных УМНТ. Результаты исследований показали, что окисление УМНТ начинается при температуре $\sim 520^\circ\text{C}$ и проходит в одну стадию. Исследования ПЭМ и ПЭМВР изображений полученных УМНТ показало, что графеновые оболочки, у УМНТ имеющих сравнительно небольшой внешний диаметр (20-50 нм) расположены равномерно и параллельно относительно сердцевины УМНТ, имеют одинаковое число проекций по обе стороны от центральной полости и межслоевое расстояние между ними составляет 0,341 нм. С увеличением числа стенок (графеновых слоев) УМНТ наблюдается полигонизация внешней оболочки УМНТ (Рис.1).

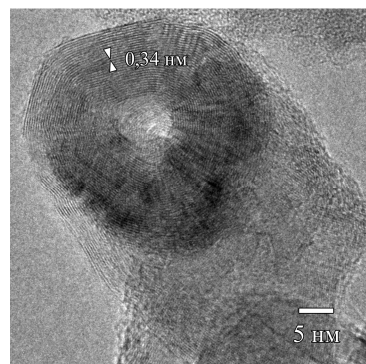


Рис.1. Микрофотография торца вскрытой нанотрубки.

На дифрактограммах образцов УМНТ (Рис.2.2) наблюдаются три пика, характерных для УМНТ [(002), (101) и (004)], причем самый сильный пик 002 несколько уширен по сравнению с графитом (Рис.2.1). Положение этого пика соответствует увеличению расстояния между sp^2 – углеродными слоями от 0.336 нм (графит) до 0.341 нм (УМНТ). В интервале углов 2θ от 37 до 51 градусов обнаружены также пики, отнесенные, к α -Fe, γ -Fe и фазе карбида железа Fe_3C .

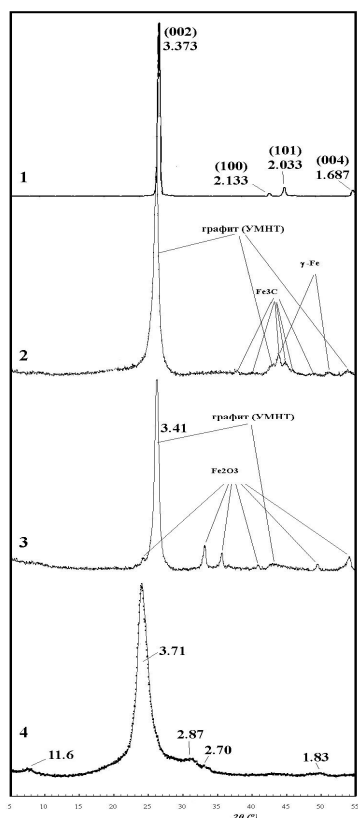


Рис.2. Дифрактограммы образцов углеродных наноматериалов. 1-графит (эталон); 2-образец исходных УМНТ; 3-образец УМНТ после отжига на воздухе при 500⁰ С; 4-образец УМНТ после отжига на воздухе и обработки смесью концентрированных [H₂SO₄+HNO₃(3:1)]/140⁰ С в течение 45 минут.

После отжига на воздухе появляются пики, отнесенные к оксиду железа Fe₂O₃, интенсивность которых с увеличением времени отжига увеличивается, а интенсивность пиков α-Fe, γ-Fe и Fe₃C падает, вплоть до исчезновения (Рис.2.3). В процессе отжига торцы УМНТ вскрываются, как это видно из Рис.1. После обработки окисленных УМНТ смесью концентрированных кислот [H₂SO₄+HNO₃(3:1)] при 140⁰ С в течение 45 минут картина рентгеновской дифракции от образца существенно меняется. На дифрактограмме (Рис.2.4) пик вблизи 2Θ=26⁰ смещается в область 2Θ=24⁰, появляются также малоинтенсивные пики вблизи 2Θ=7.6⁰, 31⁰, 33⁰ и 50⁰. Положение пика вблизи 2Θ=24⁰ соответствует увеличению расстояния между sp² – углеродными слоями в УМНТ от 0.341 до 0.371 нм. Следует отметить, что конечный материал сохраняет свои новые свойства при хранении на воздухе. Увеличение межслоевого расстояния больше некоторого значения приводит к структурному фазовому переходу, то есть к изменению группы

симметрии. Графитоподобная структура УМНТ Р63/ммс, характеризующаяся увеличенным значением d₀₀₂=3.41 Å, переходит в новую фазу. На рентгенограмме образца (Рис.2.4) появились пики от других плоскостей со значениями d=11.6, 3.71, 2.87, 1.83 Å. В зависимости от условий травления наблюдалось также сосуществование в исследуемых образцах обеих фаз. Поэтому, дифрактограмма образца была проиндексирована в предположении двухфазности системы, и было проведено уточнение параметров решёток методом Ритвельда (Программный пакет FullProf_Suite). Были получены следующие параметры гексагональных решёток: графитоподобная фаза УМНТ – a = 2.463, c = 6.85 Å⁰; вторая фаза – a = 2.46, c = 11.361 Å⁰, возможная группа симметрии Р 6/ммм. Критерии качества: R_p=19.7, χ²=0.97 для такой дефектной структуры вполне удовлетворительны. Полученные результаты подтверждаются исследованиями УМНТ методом ПЭМВР. Нами получены микрофотографии УМНТ, в которых наблюдаются как участки УМНТ с межслоевыми расстояниями 0.341 нм, так и участки УМНТ с увеличенными межслоевыми расстояниями 0.371 нм. Обсуждается возможный механизм данного перехода.

Выводы

При пиролизе смесей ферроцена и толуола получены Fe-наполненные углеродные УМНТ.

Показано, что после окисления на воздухе и последующей обработке полученных УМНТ смесями концентрированных кислот:

[H₂SO₄+HNO₃(3:1)]/140⁰С, в УМНТ наблюдается структурный фазовый переход. Графитоподобная структура УМНТ Р63/ммс с увеличенным значением d₀₀₂ = 3.41 нм, переходит в новую фазу с возможной группой симметрии Р 6/ммм и d₀₀₃ = 3.71 нм.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, гранта МНТЦ № 2511 и программ Российской Академии Наук.

Литература

1. Rao CNR., Sen R., Satishkumar B.C. and Govindaraj A. Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis. Chem. Commun. 1998; 15: 1525-1526.
2. Mayne M., Grobert N., Terrones M., Kamalakaran R., Ruhle M., Kroto H.W., Walton D.R.M. Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. Chem. Phys. Lett. 2001; 338(2-3): 101-107.