

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Fe-СОДЕРЖАЩИХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Объедков А.М.*, Зайцев А.А., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Титова С.Н., Кетков С.Ю., Кириллов А.И., 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 наиболее удобные методы масштабного получения углеродных наноструктур, в том числе и многостенных углеродных нанотрубок (УМНТ) базируются на методе термического разложения углеводородных прекурсоров в паровой фазе (CVD) на металлических катализаторах – наночастицах преимущественно переходных металлов [Fe, Co, Ni], нанесенных на соответствующие носители [1]. В ходе проведенных исследований по пиролизу металлоорганических соединений (МОС) переходных металлов, которые изначально содержат в своем составе как источник углерода, так и источник наночастиц металла – катализатора роста УМНТ, оказалось, что из МОС переходных металлов в чистом виде или в смеси с различными углеводородными прекурсорами, можно легко получить как многостенные (УМНТ) так и одностенные (ОСНТ), и Y-образные углеродные нанотрубки [2-3]. Полученные наноструктуры тестируются на предмет использования их в качестве эмиттеров электронов, различных устройств в нанoeлектронике, адсорбентов (в том числе и для хранения водорода) и в других прикладных исследованиях.

В данной работе представлены результаты исследования процессов осаждения углеродных наноструктур при пиролизе смесей ферроцена и бензола или толуола.

Методика эксперимента

Многостенные Fe-наполненные углеродные нанотрубки (УМНТ) в виде покрытий толщиной до 4 мм из вертикально ориентированных УМНТ, получены методом МОСVD (700-900° С) из смесей ферроцена с бензолом или ферроцена с толуолом (Рис.1). Пиролиз проводили в кварцевом реакторе с двухступенчатой системой нагревательных печей в потоке аргона по методике приведенной в работе [4]. Проведена

оптимизация условий осаждения УМНТ (влияния размеров реактора, температуры печи испарителя фер-

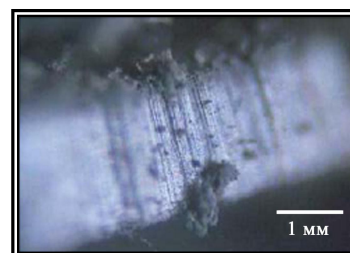


Рис. 1. Вид сбоку покрытия УМНТ, полученного при пиролизе смесей ферроцена и бензола в токе аргона при атмосферном давлении

роцена и температуры печи зоны осаждения УМНТ, скорости потока аргона). Для исследований отбирались образцы, полученные в центральной зоне кварцевого реактора осаждения УМНТ. Данные о структуре и свойствах исследуемых УМНТ получены методами рентгенофазового анализа (РФА), окислительного термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния и измерением магнитных характеристик полученных образцов.

Результаты и обсуждение

Исследования ПЭМ и ПЭМВР изображений полученных УМНТ показало, что покрытие состоит из плотно упакованных пучков УМНТ, которые состоят из множества УМНТ, переплетенных в жгуты, которые образуют волокнистые структуры длиной до 4 мм (Рис.1-2). Графеновые оболочки расположены равномерно и параллельно относительно сердцевин УМНТ, имеют одинаковое число проекций по обе стороны от центральной полости и межслоевое расстояние между ними составляет 0,34 нм (Рис.4,5). Наблюдаются УМНТ внешним диаметром от 20 до 150 нм,

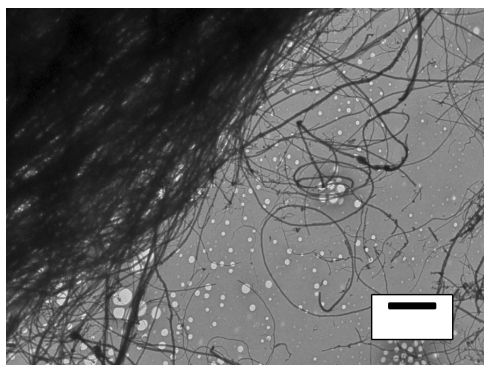


Рис.2 Микрофотография пучка УМНТ. Масштабная шкала 0,4 мкм.

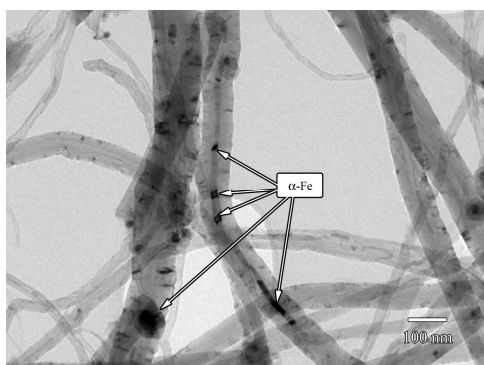


Рис.3. Микрофотография УМНТ, показывающая частичное заполнение нанотрубки нанокристаллами и нанопрутками α-Fe.

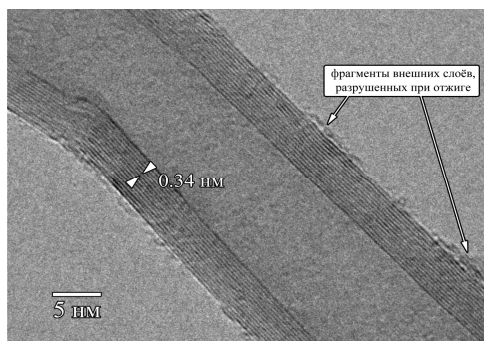


Рис.4. Микрофотография участка УМНТ отожженной при 500⁰С.

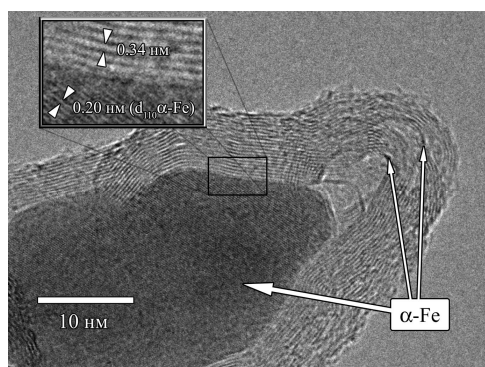


Рис. 5. Микрофотография каталитических наночастиц α-Fe на кончике (шапочке) УМНТ.

и внутренним диаметром от 3 нм, преимущественно закрытые. Нанокристаллы α-Fe наблюдаются в УМНТ на различных участках УМНТ, в том числе и на кончиках (шапочках) в виде нанокристаллитов и наностержней протяженностью до нескольких десятков нм (Рис.3,5). На дифрактограммах образцов УМНТ наблюдаются три пика, характерных для УМНТ [(002), (101) и (004)], причем самый сильный пик 002 несколько уширен по сравнению с графитом. Положение этого пика соответствует увеличению расстояния между sp^2 – углеродными слоями от 0.336 нм (графит) до 0.343 нм (УМНТ). В интервале углов 2θ от 37 до 51 градуса обнаружены также пики, отнесенные, к α-Fe, γ-Fe и фазе карбида железа Fe_3C . Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что железо в образцах УМНТ содержится преимущественно в виде неориентированного карбида железа и наночастиц α-Fe в супермагнитном состоянии и размером от 3 нм. Концентрация железа в исходных образцах УМНТ, полученных при 850⁰ С и определенная методом РФЛА составила величину $(2,4 \pm 0,5)$ масс. %.

Выводы

Оптимизированы условия синтеза и получены покрытия толщиной до 4 мм из многостенных вертикально ориентированных Fe-наполненных углеродных нанотрубок (УМНТ) при пиролизе смесей ферроцена и бензола, ферроцена и толуола. Показано, что в зависимости от условий синтеза концентрация железа в УМНТ составляет величину не менее $(2,4 \pm 0,5)$ масс. %, а железо присутствует в УМНТ в виде наночастиц или нанопроволок α-Fe, γ-Fe или Fe_3C размерами от 3 нм.

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

Литература

1. Ivanov V., Fonseca A., Nagy J.B., Lucas A., Lambin P., Bernaerts D. and Zhang X.B. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters. *Carbon*, 1995; 33(12): 1727-1738.
2. Sen R., Govindaraj A., Rao CNR. Carbon nanotubes by metallocene route. *Chem. Phys. Lett.* 1997; 267(3-4):276-280.
3. Rao CNR., Govindaraj A. Carbon nanotubes from organometallic precursors. *Acc.Chem. Res.* 2002; 35(12): 998-1007.
4. Rao CNR., Sen R., Satishkumar B.C. and Govindaraj A. Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis. *Chem. Commun.* 1998; 15: 1525-1526.