

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПАРОВ ЭТАНОЛА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Кульметьева В.Б.¹, Мальцев И.А.¹

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 29, keramik@pm.pstu.ac.ru

В работе исследовано влияние температуры и вида никельсодержащего катализатора на получение УНТ методом пиролиза паров этанола с использованием в качестве носителя дисперсного порошка композиционного состава на основе Al_2O_3 . Методами дифференциального термического анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии установлено, что повышение температуры синтеза приводит к снижению выхода нанотрубного материала, уменьшению дефектности и изменению морфологии УНТ, что находит отражение в увеличении диаметра и появлении нанотрубок в виде пространственных спиралей. Показано, что вид никельсодержащего катализатора оказывает влияние на характер протекания процесса окисления УНТ и их морфологию. Применение катализатора в виде $Ni(OH)_2$ приводит к образованию более грубых углеродных нанотрубок диаметром до 60 нм в сравнении с другими катализаторами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, пиролиз, катализатор, этанол, морфология нанотрубок.

EFFECT OF SPECIFICATION CATALYTIC PYROLYSIS OF ETHANOL VAPOR ON CHARACTERISTIC OF CARBON NANOTUBES

Kulmeteva V.B.¹, Maltsev I.A.¹

¹Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, keramik@pm.pstu.ac.ru

Studies have been conducted about the effect of temperature and type of nickel catalyst to obtain a CNT pyrolysis ethanol vapors as a powder composition based on Al_2O_3 . Methods of differential thermal analysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy showed that an increase in the synthesis temperature leads to a decrease nanotube material, reduction of defects and changes in the morphology of CNTs, which is reflected in the increase in the diameter and the appearance of the nanotubes in the form of spatial spirals. It is shown that the form of nickel-containing catalyst has an effect on the character of the oxidation process of CNTs and their morphology. Use of the catalyst in the form of $Ni(OH)_2$ leads to grosser carbon nanotube diameter to 60 nm in comparison with other catalysts.

Keywords: carbon nanotubes, pyrolysis, catalyst, ethanol, morphology of nanotubes.

Благодаря уникальным физическим, механическим и химическим свойствам, углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из наиболее интересных и перспективных материалов, который найдет широкое применение в различных областях науки и техники, таких как наноэлектроника, медицина, композиционные материалы, катализ, хранение энергии и др. Среди методов синтеза углеродных нанотрубок выделяют две основные группы: возгонка графита и последующая сублимация и пиролиз углеводородов, который считается наиболее перспективным. Он позволяет получать значительные количества УНТ и проводить синтез на катализаторах, нанесенных на разные подложки. На рост УНТ и характеристики углеродных структур оказывают влияние много факторов: состав газовой смеси прекурсора, природа катализатора, тип подложки, размер частиц катализатора, температура и давление, продолжительность процесса и т.д. [2, 3, 5, 6].

В 2002 году группой японских исследователей (S. Maruyama et al.) был проведен низкотемпературный синтез методом пиролиза паров этанола высокочистых одностенных УНТ, практически не содержащих аморфного углерода, многостенных нанотрубок и других

углеродсодержащих примесей [6]. Особенность процесса состоит в том, что при пиролизе паров этанола образуются ОН-радикалы, обладающие повышенной реакционной способностью по отношению к дефектному (аморфному) углероду.

В работе [6] при получении УНТ пиролизом этанола в проточном реакторе на Fe-Co катализаторе установлено, что 800 °С является оптимальной температурой синтеза. Разработчиками установки CVDomna рекомендован верхний температурный предел 700 °С, что обусловлено началом активного окисления, и выгорания катализатора до начала напуска паров этанола [1].

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры и вида никельсодержащего катализатора на получение УНТ методом пиролиза паров этанола с использованием в качестве носителя дисперсного порошка композиционного состава на основе Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

Синтез УНТ осуществляли на установке CVDomna (NanoDevice Technology, Россия) [1] при температуре 650-900 °С методом пиролиза паров этанола (96%) при давлении 15~17 кПа с выдержкой в течение 20 мин, в том числе без напуска парогазовой смеси 3 мин. В качестве порошкообразного носителя катализатора использовали Al_2O_3 , полученный пневмоциркуляционным измельчением глинозема, со средним размером частиц 0,3 мкм с добавлением 10 мас.% $ZrO_2(Y_2O_3)$. Порошок носителя смешивали с 1М раствором нитрата никеля в этаноле из расчета получения в смеси при разложении $Ni(NO_3)_2$ 10 мас.% NiO. Полученную смесь высушивали и растирали. Разложение нитрата никеля до оксида проводили в реакторе непосредственно перед осаждением УНТ.

Дифференциальный термический анализ продуктов синтеза проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучения 532 нм. Микроструктурный анализ нанотрубного материала проводили с помощью аналитического автоэмиссионного растрового электронного микроскопа ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

По данным дифференциального термического анализа потери массы, связанные с окислением углеродсодержащих образцов, вне зависимости от температуры синтеза начинаются при температуре около 200 °С. Однако температура окончания заметной потери массы с повышением температуры синтеза с 650 до 900 °С сдвигается в область высоких температур с 625 до 680 °С. На кривой ДТА в этой температурной области для всех

образцов характерно наличие одного экзопика различной интенсивности с плечом в низкотемпературной области (рис.1,а). Температура максимальной интенсивности экзотермического пика составляет 590-595 °С, что свидетельствует о низком содержании аморфного углерода, т.к. он сгорает в температурном интервале 300-500 °С, а температуры окисления однослойных и многослойных нанотрубок соответственно равны 650 и 750 °С [4]. Уменьшение интенсивности экзотермического пика с повышением температуры синтеза связано со снижением выхода УНТ, что подтверждается уменьшением общей потери массы углеродсодержащих образцов с 12,5 до 2,3 мас. %.

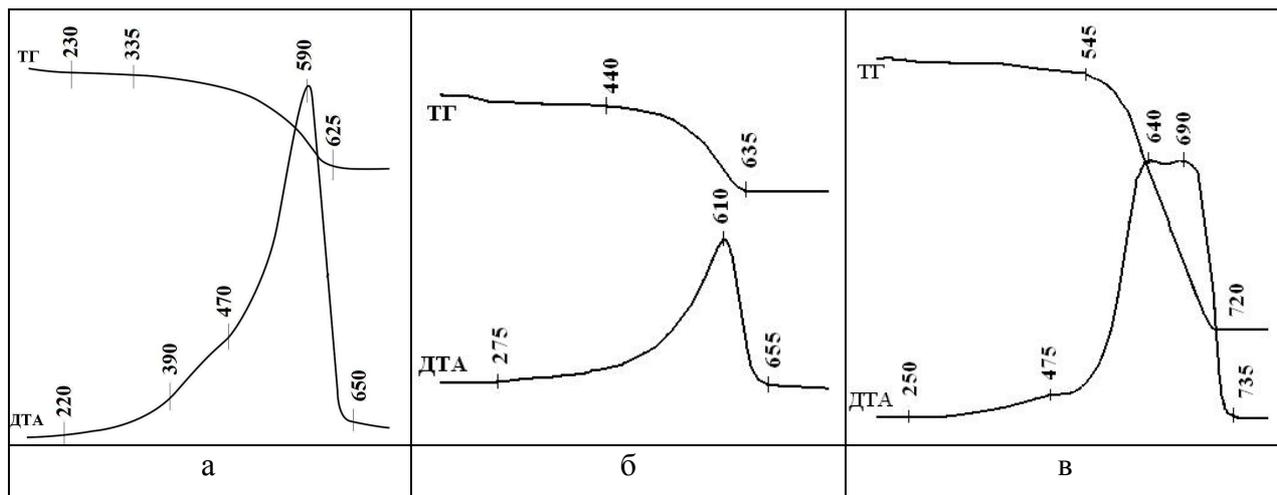


Рис. 1. Дериватограммы углеродсодержащих образцов в зависимости от вида катализатора: а - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; б - NiO ; в - $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Температура синтеза 650 °С.

На спектрах комбинационного рассеяния света образцов отмечено наличие G- и D-полос, максимальная интенсивность которых в зависимости от температуры синтеза находится в интервале $1583\text{-}1588\text{ см}^{-1}$ и $1338\text{-}1348\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис.2). Нанотрубки в основном многостенные, потому что RBM-полоса недостаточно четко выражена. Следует отметить влияние температуры синтеза на соотношение интенсивностей D- и G-полос. D-полосу связывают с наличием дефектов в графитовых плоскостях, поэтому отношение интенсивностей полос D/G характеризует соотношение в анализируемом образце количества материалов с разупорядоченной и упорядоченной структурой [4]. С повышением температуры синтеза соотношение интенсивностей D- и G-полос уменьшается до 0,95, что говорит о снижении дефектности УНТ.

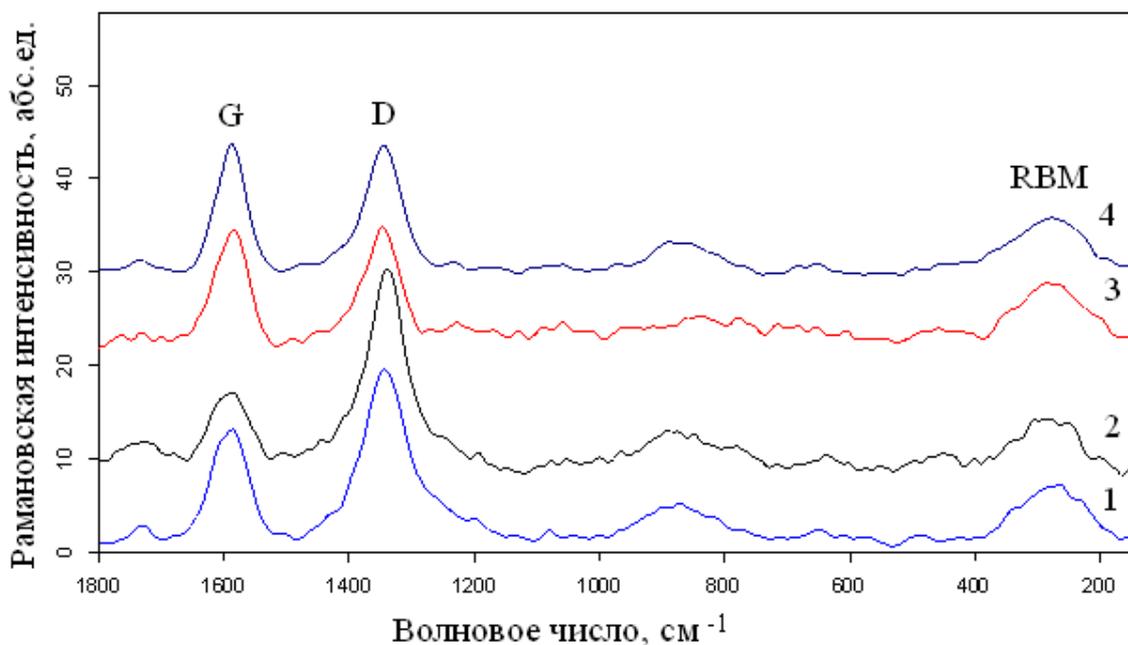


Рис. 2. КР-спектры углеродсодержащих образцов в зависимости от температуры синтеза: 1 - 650; 2 – 700; 3 - 800; 4 – 900 °С

Электронно-микроскопический анализ показал, что температура синтеза оказывает существенное влияние на морфологию нанотрубок. После синтеза при температуре 650 °С нанотрубки получаются искривленные и практически равномерные по диаметру, который в среднем составляет около 20 нм (рис. 3, а). Повышение температуры синтеза до 700 °С приводит к образованию нанотрубок в виде пространственных спиралей (рис. 3, б), диаметр которых больше основной массы УНТ. Их образование объясняется различиями в скорости каталитической реакции на разных участках металлической частицы катализатора [3]. При дальнейшем повышении температуры синтеза до 800 °С наблюдается все большее различие в морфологии нанотрубного материала (рис. 3, в). Диаметр УНТ изменяется от 10 до ~50 нм. Встречаются одиночные нанотрубки диаметром до 90 нм, которые отличаются большей прямолинейностью. Как известно диаметр УНТ зависит от размера частиц катализатора [3, 5]. По-видимому, при увеличении температуры синтеза происходит рост частиц катализатора, которые находятся в квазижидком или жидком состоянии, за счет их коалесценции, что приводит к образованию УНТ большого диаметра (рис. 3, г).

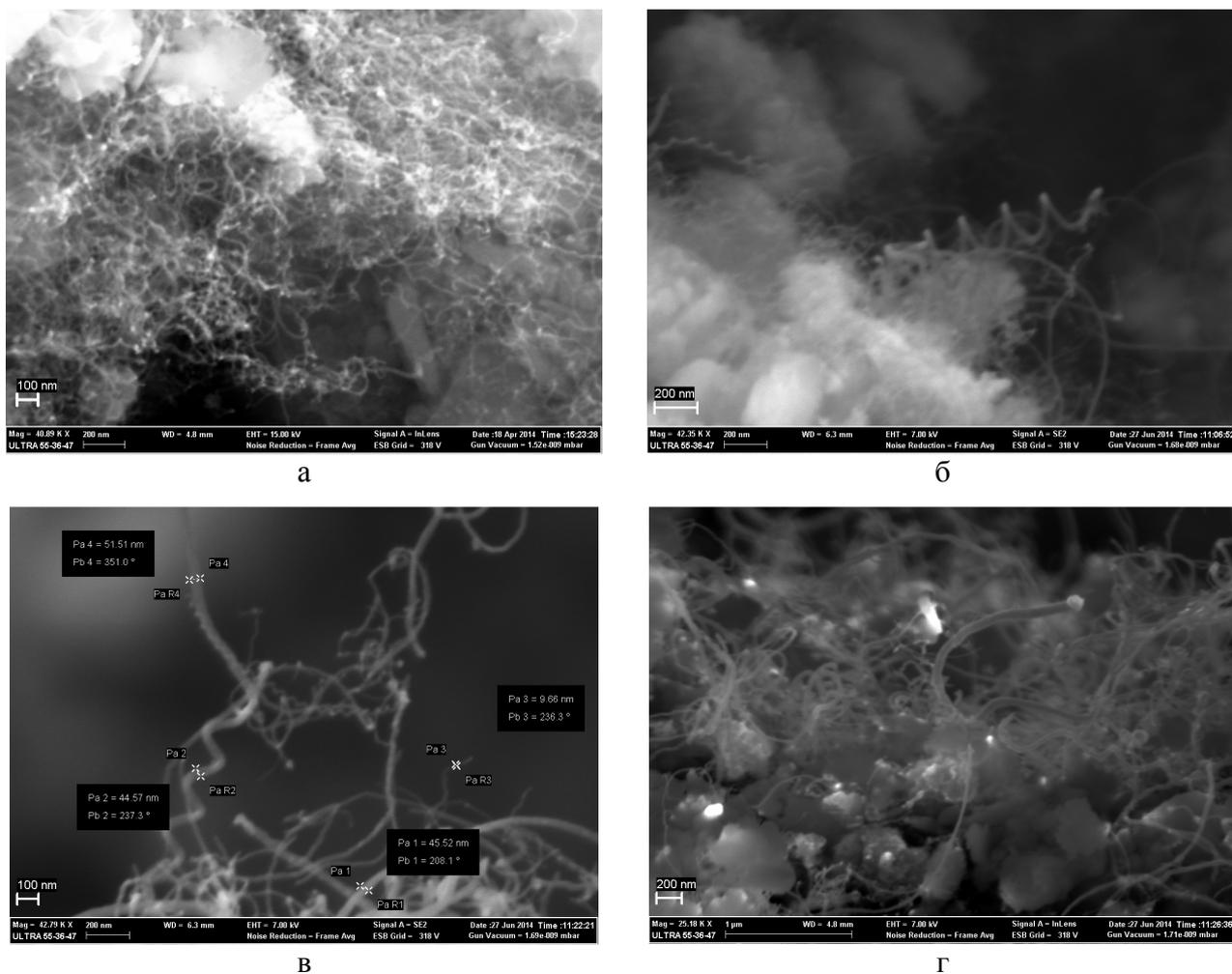


Рис. 1. СЭМ-изображения нанотрубного материала

в зависимости от температуры синтеза: а – 650, б – 700, в, г – 800 °С

Для изучения влияния вида никельсодержащего катализатора на получение УНТ использовали нитрат никеля, оксид никеля в виде предварительно отожженной смеси порошка-носителя с раствором нитрата никеля в этаноле, гидроксид никеля, полученный методом осаждения и смешанный с носителем, и никель, нанесенный на носитель методом «холодного» химического осаждения. При использовании катализатора в виде $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ его содержание составляло 10 мас.% в расчете на оксид никеля, в последнем варианте содержание никеля составило 4 мас.%.

Результаты дифференциального термического анализа образцов с катализатором различного вида в процессе нагрева приведены в таблице 1 и рис.1.

Данные анализа показывают, что температуры начала и окончания потери массы, связанные с окислением углеродсодержащих образцов, и характер изменения кривой ДТА зависят от вида никельсодержащего катализатора. Для образцов с катализатором в виде $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ характерно наличие двух экзопиков различной интенсивности (рис.1. а, в). По-видимому, первый экзотермический пик соответствует выгоранию аморфного

углерода, а второй экзопик окислению нанотрубок. У образца с катализатором в виде гидроксида никеля отмечено, что второй экзотермический пик имеет максимальную интенсивность при температурах 640 и 690 °С (рис.1. в). Для данного вида катализатора имеет место наибольшее значение общей потери массы. У образцов с катализатором в виде NiO и металлического никеля на кривой ДТА имеется только один экзопик с небольшим плечом в низкотемпературной области, соответствующий окислению нанотрубного материала (рис.1. б).

Таблица 1 - Результаты термического исследования образцов, полученных методом пиролиза паров этанола, в зависимости от вида катализатора

№	Вид катализатора	Температурный интервал окисления, °С	Общая потеря массы, %	ДТА	
				T _{1max} , °С	T _{2max} , °С
1	Ni(NO ₃) ₂	230-625	12,5	470	590
2	NiO	275-635	11,5	-	610
3	Ni(OH) ₂	250-720	36,3	475	640-690
4	Ni	220-615	15,4	-	590

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света в спектрах образцов отмечено наличие G- и D-полос, максимальная интенсивность которых в зависимости от вида катализатора находится в области 1585-1604 см⁻¹ и 1343-1351 см⁻¹ соответственно. RBM-полоса наиболее сильно выражена при использовании катализатора в виде NiO, а соотношение G- и D-полос меньше при Ni(OH)₂ (рис. 4).

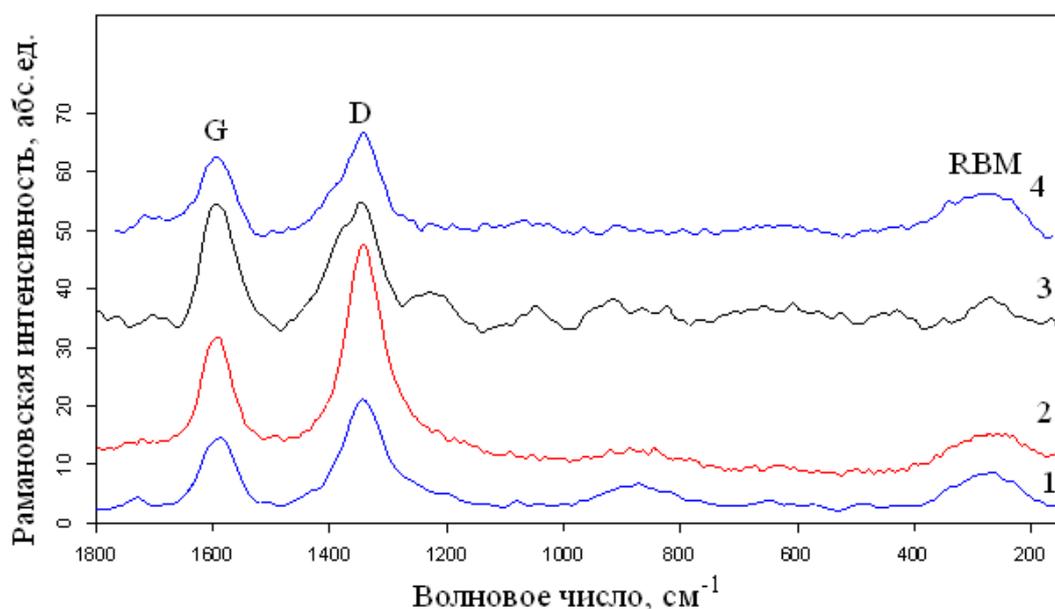
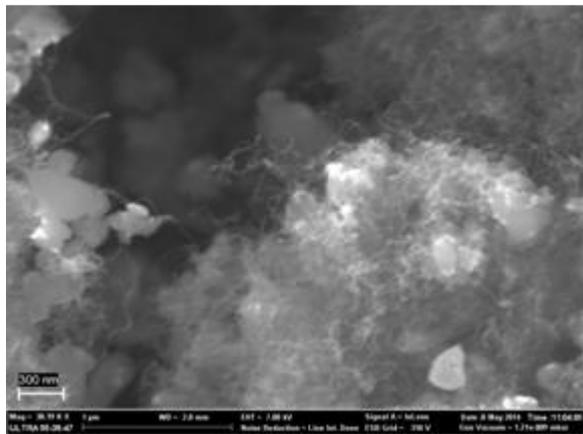


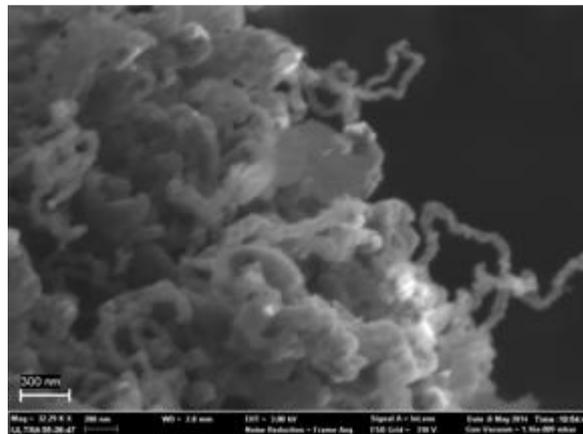
Рис. 4. КР-спектры углеродсодержащих образцов

в зависимости от катализатора: 1 - Ni(NO₃)₂; 2 – Ni; 3 - Ni(OH)₂; 4 – NiO

Электронно-микроскопический анализ показал, что при использовании катализатора в виде нитрата никеля, NiO и металлического никеля образуются УНТ диаметром менее 20 нм (рис.3, а; 5, а). Применение катализатора в виде Ni(OH)₂ приводит к образованию более грубых углеродных нанотрубок диаметром до 60 нм, поверхность которых отличается сложным рельефом (рис.5, б).



а



б

Рис. 5. СЭМ-изображения нанотрубного материала в зависимости от вида катализатора: а - NiO; б - Ni(OH)₂

Выводы

Методами дифференциального термического анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии исследовано влияние температуры и вида никельсодержащего катализатора на получение УНТ методом пиролиза паров этанола с использованием в качестве носителя дисперсного порошка композиционного состава на основе Al₂O₃. Установлено, что повышение температуры синтеза приводит к снижению выхода нанотрубного материала, уменьшению дефектности и изменению морфологии УНТ, что находит отражение в увеличении диаметра и появлении нанотрубок в виде пространственных спиралей. Показано, что вид никельсодержащего катализатора оказывает влияние на характер протекания процесса окисления УНТ и их морфологию. Применение катализатора в виде Ni(OH)₂ приводит к образованию более грубых углеродных нанотрубок диаметром до 60 нм в сравнении с другими катализаторами.

Список литературы

1. Неволин В.К., Симунин М.М. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы // Наноиндустрия. 2007. – №3. – С.34-36.

2. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. – 2000. – Т.69, Вып.1. – С.41-59.
3. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим.об-ва им.Д.И. Менделеева). – 2004. – Т.XLVIII, №5. – С.12-20.
4. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 4. – С.351-373.
5. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // Межд.научн. журнал «Альтернативная энергетика и экология» – 2004. – №10(18). – С.24-40.
6. Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10. – P.3739-3758.
7. Maruyama S. et al. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 360. – P. 229-234.

Рецензенты:

Олонцев В.Ф., д.т.н., проф., НЦ ПМ ПНИПУ, г. Пермь.

Матыгуллина Е.В., д.т.н., проф. каф. МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь.