

ПІРОЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР НА Ni, Co / MCM-41 КАТАЛІЗАТОРАХ

Досліджено процес газофазного піролітичного відкладення вуглецю на нікель- та кобальтовмісних однорідномезопоруватих MCM-41 матрицях при розкладі ацетилену. Залежно від умов піролізу спостерігається утворення нанотрубок, нановолокон та аморфних часток вуглецю.

Вступ

Інтерес до вуглецевих нанотрубок зумовлений можливістю потенційного їх використання як голчастих щупів скануючих зондових мікроскопів, активних елементів польових емітерів та інших електронних пристроїв, матричних темплатів для нанокмполітів. Останнім часом усе більшу увагу приділяють піролітичному синтезу вуглецевих наноструктур з вуглеводнів (CH_4 , C_2H_2 та ін.), а також з CO , причому перевагу віддають каталітичним процесам, які дозволяють одержувати з відносно високим виходом не тільки багат шарові, а й одношарові нанотрубки.

Як правило, металічний (Ni, Co, Fe) каталізатор формують на поверхні твердого тіла шляхом просочування матриці розчинами відповідних солей металів із наступним утворенням у відновлювальній атмосфері каталітичне активних кластерів. У цьому відношенні становить інтерес використання поруватих матриць на основі кремнезему та інших неорганічних адсорбентів. Зокрема, для синтезу вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження вуглецю з газової фази були використані поруваті кремнеземи, леговані залізним каталізатором [1; 2], мембрани з анодованого оксиду алюмінію [3; 4], мікропоруваті кристали AlPO_4 [5]. У зв'язку з успіхами в синтезі кремнеземів типу MCM-41, що містять гексагональні структури з однорідних циліндричних пор діаметром 2-10 нм, доцільно використати такі мезопоруваті матриці для одержання вуглецевих наноструктур. Попередні дослідження підтвердили можливість одержання нанотрубок та вуглецевих нановолокон як шляхом графітізації при 800 °C різних органічних темплатів, що використовуються для синтезу мезопоруватих силікатних структур типу M41S [6], так і в процесі піролітичного відкладення вуглецю при розкладі хлористого метилена при помірних температурах (500 і 650 °C) [7]. Проте за відсутності каталізатора на таких матрицях досягнуто невеликі (до 2 %) виходи вуглецевих нанотрубок. Водно-

час у роботі було виявлено [8], що наночастинки нікелю, нанесені на мезопоруватий кремнезем з метою одержання каталізатора конверсії метану в синтез-газ, стимулюють формування на поверхні матриці вуглецевих нанотрубок. Плівки мезопоруватого кремнезему, доповані залізом на стадії золь-гель синтезу, використано як темплат для одержання вуглецевих наноструктур при піролізі етилену при 750 °C [2].

Мета нашої роботи - максимально використати в піролітичному синтезі (з ацетилену) вуглецевих наноструктур переваги мезопоруватих матриць типу MCM-41, зокрема, однорідну структуру пор та розвинену питому поверхню, за рахунок хемосорбції з газової фази відповідних летких сполук каталізатора (ацетилацетонати нікелю та кобальту), а також створення помірних умов відновлення наночастинок металу.

Експериментальна частина

Синтез однорідномезопоруватого кремнезему типу MCM-41 проводили, згідно з рекомендаціями [9], в реакційній суміші із мольним співвідношенням реагентів 1,0 TEOS : 0,52 CTMABr : 16 NH_3 :39 H_2O у такий спосіб: наважку броміду гексадецилтриметіламонію (CTMABr, Aldrich) вводили в розчин амоніаку, після чого додавали тетраетоксісилан (TEOS) і при нагріванні до 70 °C суміш перемішували до утворення гелеподібного продукту. Одержаний зразок прожарювали протягом 6 год при 540 °C. Для вивчення структурних характеристик кремнезему досліджували ад(де)сорбцію азоту при 77 K (установка ASAP-2000 фірми «Micromeritics», США). Ацетилацетонати нікелю $\text{Ni}(\text{acac})_2$ та кобальту $\text{Co}(\text{acac})_2$ (Alfa Aesar) використовували без додаткового очищення.

Загальну схему нанесення каталізатора та дослідження процесів піролізу ацетилену на поверхні кремнеземної матриці наведено нарис. 1.

Стадія 1 (модифікування MCM-41 леткими ацетилацетонатами металів). Мезопоруватий кремнезем модифікували в реакторі проточного типу при атмосферному тиску з використанням

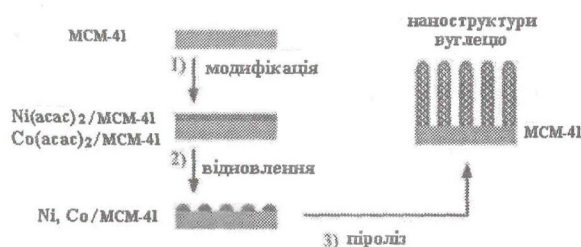


Рис. 1. Схема одержання вуглецевих наноструктур на кремнеземі MCM-41

азоту як транспортувального газу. Процедура нанесення $\text{Ni}(\text{acac})_2$ або $\text{Co}(\text{acac})_2$ на поверхню MCM-41 була такою: приблизно 0,6 г порошку кремнезему прожарювали на повітрі при 250°C протягом 1 год. Потім дегідратований зразок MCM-41 і 0,1 г модифікатора (ацетилацетонат відповідного металу) розмішували в реакторі і нагрівали до 150°C . Обробку поверхні кремнеземів ацетилацетонатами металів здійснювали при цій температурі протягом 30 ХВ. Згодом реактор охолоджували в струмені азоту до кімнатної температури.

Стадія 2 (відновлення нанесеного металу). Зразок мезопоруватого кремнезему, модифікованого ацетилацетонатом відповідного металу, вносили в горизонтальний кварцовий реактор діаметром 42 мм, через який пропускали суміш водню з аргоном з об'ємним співвідношенням 1:1. Процес відновлення металу в поверхневих сполуках здійснювали протягом 2,5 год при 450°C . На цій стадії відбувається формування великої кількості наночастинок металу на всій поверхні носія.

Стадія 3 (піроліз ацетилену). Кремнезему, що містили наночастинок відновленого металу, використовували як активний темплат для вирощування вуглецевих наноструктур шляхом піролізу C_2H_2 протягом 1 год при 700°C . Схему установки показано на рис. 2. У процесі піролізу ацетилену спостерігається відкладення продуктів деградації чорного кольору на кремнеземній матриці.

Синтезований композит обробляли 44 % мас. розчином HF при кімнатній температурі для видалення кремнеземної фази. У результаті одер-

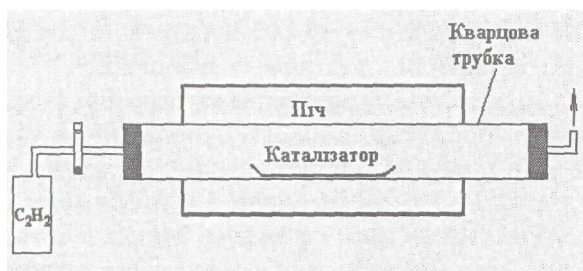


Рис. 2. Схема установки для одержання нанотрубок методом хімічного осадження

жували нерозчинну вуглецеву фракцію, яку використовували для подальших досліджень.

Ідентифікацію вуглецевих структур здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100СХІІ, Японія). Для електронно-мікроскопічних досліджень зразки попередньо піддавали ультразвуковій обробці, після чого наносили на поруватий вуглецевий носій.

Результати та їх обговорення

Аналіз ізотерми ад(де)сорбції азоту при 77 К на синтезованому кремнеземі дозволяє одержати інформацію про мезоструктуру матеріалу. Особливістю Ізотерми є її різке підняття при $p/p_s = 0,25 - 0,28$ і наявність петлі гістерезису, що відповідає капілярній конденсації у вторинних мезопорах при $p/p_s = 0,3 - 0,9$ (рис. 3). Питомі поверхня зразка ($S_{\text{пит}}$), визначена з лінійної частини рівняння БЕТ [10; 11] (при $p/p_s = 0,03 - 0,2$), дорівнює $905 \text{ м}^2/\text{г}$. Сумарний об'єм пор ($V_{\text{пор}}$), розрахований з десорбційної гілки ізотерми адсорбції азоту, використовуючи рівняння БЕТ, досягає величини $0,87 \text{ см}^3/\text{г}$ (при $p/p_s = 0,98$). Синтезований зразок MCM-41 характеризується вузьким розподілом пор за розмірами; середній діаметр пор, визначений методом Barret-Joyner-Halenda [10], дорівнює 39 А.

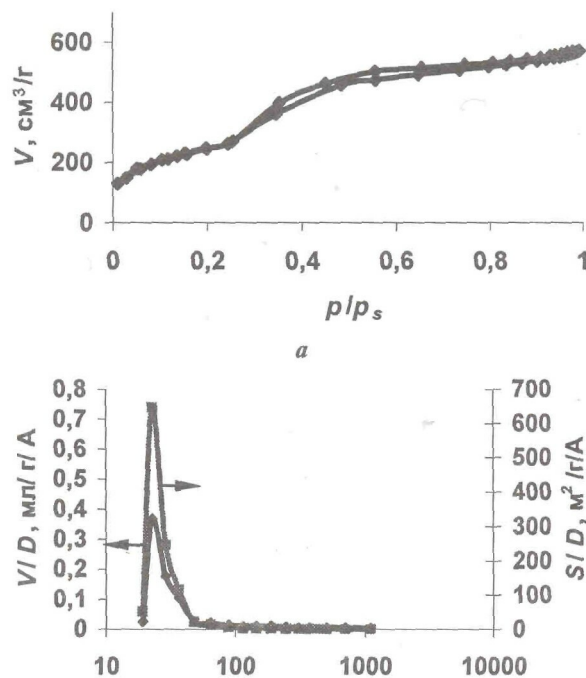


Рис. 3. Ізотерма ад(де)сорбції азоту при 77 К (а) і розподіл пор за розмірами (б) для кремнезему MCM-41

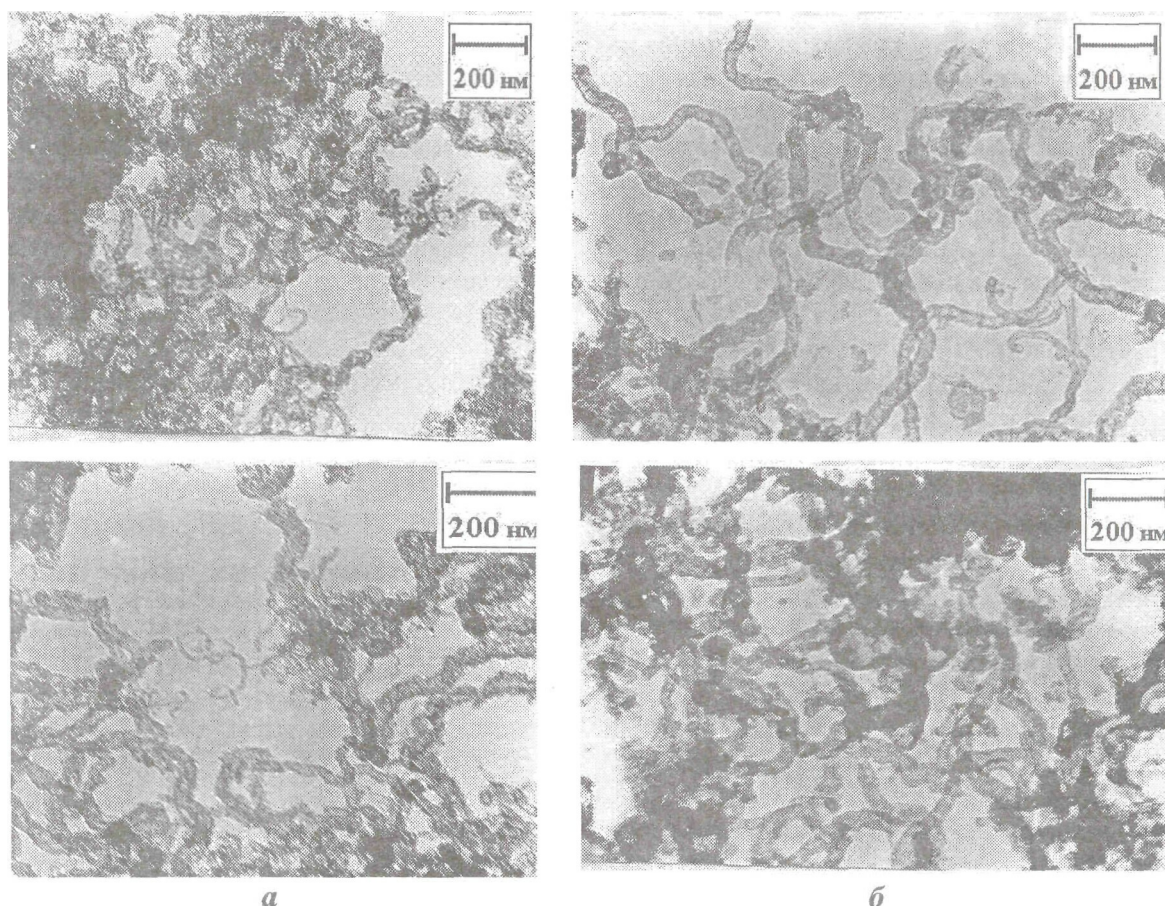
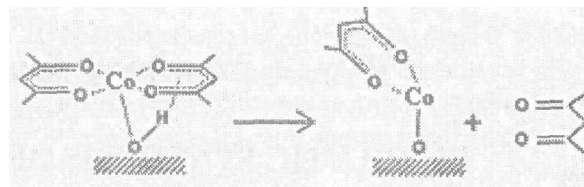


Рис. 4. Мікрофотографії вуглецевих нанотрубок та нановолокон (x58 000), одержаних на MCM-41 матрицях з нікелевим (а) і кобальтовим (б) каталізаторами

Реакційна здатність ацетилацетонатів двовалентних металів у реакції терморозпаду змінюється в ряду: $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Co}$ [12], тобто їхня термічна стійкість підвищується при переході від кобальту до нікелю. Температури сублімації $\text{Ni}(\text{acac})_2$ та $\text{Co}(\text{acac})_2$ становлять відповідно 97 і 132 °C. Відщеплення ліганду спостерігається в умовах, близьких до температур початку розпаду. Всі вивчені методом диференційного термічного аналізу β -дикетонати металів загальної формули $\text{M}(\text{acac})_2$ розкладаються в інтервалі температур від 150 до 400 °C [13]. Основними газоподібними продуктами розкладу $\text{Co}(\text{acac})_2$ є ацетон і діоксид вуглецю, а у випадку $\text{Ni}(\text{acac})_2$ – лише ацетон [12; 14]. Щоб запобігти передчасному розкладу ацетилацетонатів кобальту та нікелю, для хімічної модифікації кремнезему обрано температуру 150 °C.

Як було встановлено раніше [14], в цих умовах ацетилацетонат нікелю вступає в хімічну взаємодію з вільними силанольними групами поверхні кремнезему (смука поглинання 3750 cm^{-1} в ІЧ-спектрі) з відщепленням одного з лігандів. Якщо вважати, що й інші леткі ацетилацетонати

металів реагують так само, то й у випадку $\text{Co}(\text{acac})_2$, температура сублімації якого нижче, відбувається його хемосорбція на кремнеземі за механізмом електрофільного заміщення протона в $^-\text{SiOH}$ -групах поверхні за схемою:



Безумовно, така хімічна модифікація кремнезему леткими ацетилацетонатами нікелю і кобальту забезпечує більш однорідне нанесення металу порівняно з просочуванням матриці розчинами відповідних солей.

При використанні матриць з нанесеними металами досягається досить високий вихід вуглецевих наноструктур (20-30 % від маси кінцевого матеріалу). За даними електронно-мікроскопічних досліджень, при цьому утворюються нанотрубки із зовнішніми діаметрами в діапазоні 10-35 нм і завдовжки 0,4-0,7 мкм для нікелевого каталізатора (рис. 4, а) та відповідно 35-52 нм

і 0,4-1,5 мкм - для кобальтового каталізатора (рис. 4, б). Спостерігається також утворення невеликої кількості вуглецевих волокон діаметром 50-70 НМ і завдовжки 1,4-2,5 мкм.

Діаметр утворених вуглецевих нанотрубок набагато перевищує середній розмір пор вихідної кремнеземної матриці. Оскільки в цих умовах піролізу C_2H_2 нанотрубки з розмірами, близькими до діаметра пор МСМ-41, не утворюються, можна припустити, що ріст вуглецевих наноструктур відбувається в тих місцях матриці, де формуються відповідні нанокластери металу (на зовнішній поверхні носія або з можливим руйнуванням стінок гексагональних пор). Слід зазначити також, що зі збільшенням тривалості піролізу зростає вихід аморфного вуглецю.

Висновок

Розроблено ефективний метод одержання каталізаторів синтезу вуглецевих наноструктур шляхом хемосорбції на однорідномезопоруватих кремнеземах летких ацетилацетонатів нікелю та кобальту із наступним відновленням металів в атмосфері водню. Залежно від умов використання каталізаторів у процесі терморозкладу ацетилену спостерігається осадження вуглецю на кремнеземній матриці з утворенням вуглецевих нанотрубок (діаметр 10-52 НМ), вуглецевих волокон (діаметр 50-70 НМ) і аморфних вуглецевих частинок.

Автори вдячні В. В. Янишпольському і М. В. Борисенку за допомогу в проведенні експериментів.

- Li W. Z., Xie S. S., Qian L. X., Chang B. H., Zou B. S., Zhou W. Y., Zhao R. A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes // *Science*. - 1996. - V. 274. - № 5293. - P. 1701-1703.
- Zheng E., Liang L., Gao Y. E., Sukamoto J. H., Aardahl C. L. Carbon nanotube synthesis using mesoporous silica templates // *Nano Letters*. - 2002. - V. 2. - № 7. - P. 729-732.
- Бричка С. Я., Приходько Г. П., Бричка А. В., Огенко В. М., Чуїко А. А. Матричний синтез N-содержащих углеродных нанотрубок // *Теорет. и эксперим. химия*. - 2002. - Т. 38. - № 2. - С. 107-109.
- Sung S. L., Tsai S. H., Tseng C. Y., Chiang E. K., Liu X. W., Shih H. C. Well-aligned carbon nitride nanotubes synthesized in anodic alumina by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* - 1999. - V. 74. - № 2. - P. 197-199.
- Tang Z. K., Sun H. D., Wang J., Chen J., Li G. Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of $AlPO_4$ single crystal // *Appl. Phys. Lett.* - 1998. - V. 73. - № 16. - P. 2287-2289.
- Urban M., Mehn D., Konya Z., Kiricsi Imre. Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates // *Chem. Phys. Lett.* - 2002. - V. 359. - P. 95-100.
- Бричка С. Я., Приходько Г. П., Огенко В. М., Тертых В. А., Павленко А. Н., Янишпольский В. В. Пиролитическое отложение углерода на МСМ-41 кремнеземе // *Укр. хим. журн.* - Т. 70. - 2004. - P. 1073-1080.
- Carreno N. L. V., Leite E. R., Longo E., Lisboa P. N., Illina A., Probst L. E. D., Schreiner W. H. Application of $Ni-SiO_2$ nanocomposite to control the carbon deposition on the carbon-dioxide reforming of methane // *J. Nanosci. Nanotech.* - 2002. - V. 2. - № 5. - P. 491-494.
- Pavlenko A. N., Yanishpolskii V. V., Tertykh V. A., Il'in V. G., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. Effect of precursor and surfactant nature on geometrical characteristics of mesoporous silicas // *Chem. Phys. Tech. Surf.* - 2002. - V. 7. - P. 19-25.
- Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. - London: Academic Press, 1982. - P. 273-281.
- Barrett E. P., Joyner L. J., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms // *J. Am. Chem. Soc.* - 1951. - V. 73. - № 1. - P. 373-380.
- Hoene J. V., Charles R. G., Hickam W. M. Thermal decomposition of metal acetylacetonates: mass spectrometer studies // *J. Phys. Chem.* - 1958. - V. 62. - № 9. - P. 1098-1101.
- Цыганова Е. И., Дягилева Л. М. Реакционная способность β -дикетонатов металлов в реакции термораспада // *Успехи химии*. - 1996. - Т. 65. - № 4. - С. 334-349.
- Babich L. V., Plyuto Yu. Y., Langeveld A. D. van, Mouljin J. A. Role of the support nature in chemisorption of $Ni(acac)_2$ on the surface of silica and alumina // *Appl. Surf. Sci.* - 1997. - V. 115. - P. 267-272.

K. Katok, V. Tertykh, A. Pavlenko, S. Brichka, G. Prikhod'ko

PYROLYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES ON Ni, Co / MCM-41 CATALYSTS

Pyrolytic carbon deposition due to thermal decomposition of acetylene was studied on Ni, Co / MCM-41 catalysts. Formation of nanotubes, nanofibres, and amorphous carbon particles was detected depending on pyrolysis conditions.