**Володин Алексей Александрович. Углеродные нановолокна и нанотрубки : 02.00.04 Володин, Алексей Александрович Углеродные нановолокна и нанотрубки (каталитический синтез, строение, свойства) : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 Черноголовка, 2006 138 с. РГБ ОД, 61:07-2/40**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи

ВОЛОДИН Алексей Александрович

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И НАНОТРУБКИ:
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА
02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Тарасов Борис Петрович

Черноголовка - 2006

**1 Введение 4**

[t 2 **Литературный** обзор 13](#bookmark12)

1. [История открытия нитевидною углерода 13](#bookmark13)
2. [Структупа нитевидного углерода 15](#bookmark14)
3. [Образование и рост углеродных наноструктур 19](#bookmark16)
4. Модели роста углеродных наноструктур 23
5. [Условия каталитического синтеза углеродных наноструктур 30](#bookmark18)

[*т* 2.5.1 Химическая природа катализаторов 31](#bookmark19)

1. [Размер каталитических частин 33](#bookmark20)
2. [Использование носителей катализаторов и подложек 35](#bookmark21)

[.4 Методы приготовления катализаторов 38](#bookmark22)

*\П*

1. Углерод содержащие вещества для каталитического пиролиза.... 43

[2.6 Методы исследования структуры у: леродлых отложений 47](#bookmark23)

ф 2.7 Свойства и перспективы применения углеродных

наноструктур 50

2.8 Заключение ■. 53

1. [**Экспериментальная часть** 55](#bookmark25)
	1. [Реактивы 55](#bookmark26)
	2. [Методики приготовления катализаторов 56](#bookmark27)

^ 3.3 Установка пиролитического синтеза углеродных наноструктур 58

1. Методика синтеза углеродных наноструктур каталитическим

пиролизом углеводородов 59

1. [Методика очистки углеродных наноструктур 60](#bookmark29)
2. Методика приготовления композитов MgJHh — углеродные

нановолокна 61

1. Методика приготовления электрокатализаторов на основе

Pt - углеродные нановолокна 61

1. Физико-химические методы анализа, использованные в работе 62
2. **Результаты и обсуждение** 64

4.1 Синтез углеродных наноструктур на порошках металлов -

**Ге.** Со, **Ni 64**

« 4.2 Синтез углеродных наноструктур на порошках гидридов

иптерметаллических соединений LaNit,Hx 65

1. Синтез углеродных наноструктур на порошках гидрида

иитерметаллического соединения Mg^NiH[[1]](#footnote-1) 85

1. Синтез углеродных наноструктур на Fe - Мо-катализаторе, нанесенном на 11Nх/Sі02-подложку из раствора

. (7 C-EF-)-MoFc;(fir-SЬ{р- ("ОыСО)6 88

1. Синтез углеродных наноструктур на Fe - Мо-катализаторе,

нанесенном на SіOi/Si^NLrподложку методом ВЧ-диодного распыления 92

1. Синтез углеродных наноструктур на Со-катализаторе,

нанесенном на АЬ\_Оз и Si02 97

1. Синтез углеродных наноструктур на Ni-катализаторе,

нанесенном на фольгу из терморасширенного графита 101

1. Исследование водородсорбционных свойств композитов на

основе MgFL и углеродных нановолокон 102

1. Исследование вольтамнерных характеристик мембранно-

электродных блоков на основе Pt - углеродные нановолокна 105

[**Заключение 108**](#bookmark43)

****

1. [Выводы 112](#bookmark44)
2. [**Список литературы 114**](#bookmark45)

**Актуальность исследования**

Углеродные наноструктуры (У НС) обладают целым рядом уникальных свойств, которые позволяют использовать их в различных областях науки и техники. Поэтому исследования физико-химических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), а также связанные с этим прикладные разработки проводятся во многих странах мира. Интерес к этим работам обусловлен, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами УНС, благодаря которым они являются привлекательным объектом фундаментальной науки, а с другой стороны - широкими перспективами прикладного использования. Разработка эффективных технологий получения углеродных наноструктур открывает широкие возможности их применения в водородной энергетике-для создания водород-аккумулирующих материалов и электродов топливных элементов, в катализе - в качестве носителей катализаторов, в молекулярной электронике - для создания одномерных проводников, наноразмерных транзисторов, холодных эмиттеров электронов и суперконденсаторов, в технике —в качестве добавок к полимерным и неорганическим композитам для повышения механической прочности, электропроводности и термостойкости.

Для реализации фундаментальных исследований и практических разработок, использующих УНС, требуется селективный синтез нанотрубок и нановолокон с желаемой структурой и свойствами в достаточно больших масштабах. Одним из наиболее перспективных методов синтеза УНС является каталитический пиролиз различных углерод со держащих соединений. Данный метод позволяет1 получать углеродные нанотрубки и нановолокна в больших количествах, а также дает возможность вести направленный синтез УНС на катализаторах, регулярно нанесенных на различные подложки.

Анализ литературных данных показывает, что на строение и свойства образующихся при каталитическом синтезе УНС существенное влияние оказывают химическая природа и размер частиц активного компонента казали затора, способы его закрепления на различных носителях (подложках), химическая природа и пористость носителя, давление, температура пиролиза, состав исходной газовой смеси, а также продолжительность процесса. Использование в качестве катализаторов бинарных смесей металлов, металлических композитов или интерметаллических соединений, а также введение в состав катализатора различных добавок (промоторов) в ряде случаев повышают эффективность процессов образования и роста УНС.

Поэтому изучение влияния различных параметров каталитического синтеза УНС на их строение и свойства служит основой для решения задачи направленного синтеза углеродных наноструктур с заданной структурой и свойствами.

**Цель диссертационной работы**

* Установление взаимосвязи между параметрами синтеза и структурой образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок.
* Разработка методик направленного синтеза углеродных

наноструктур разных типов,

* Исследование свойств синтезированных углеродных наноструктур и композитов на их основе.

**Научная новизна работы**

1. Впервые в качестве прокатализаторов синтеза УНС были

использованы гидриды интерметаллических соединений LaNj2Hx, LaNiiHy, LaNi5Hx и Mg2NiHx. Показано, что они являются эффективными прокатализаторами синтеза УНС.

1. Выявлено влияние температуры пиролиза, содержания водорода в газовой смеси, состава и размера частиц катализатора на строение и

і свойства образующихся У11С.

1. Определены условия каталитического пиролиза этилена и метана, при которых преимущественно образуются различные по структуре углеродные нановолокыа - плоскопараллельные (“стопка”), конические (“ежа” и “рыбий хребет”) и “бамбукообразиые”, а также углеродные нанотрубки с разными диаметрами.
* 4. Впервые был проведен синтез УІШ с “бамбукообразной” структурой

пиролизом метана на серосодержащем Fe - Мо-катализаторе, полученном из карбон и л-халькогенидного комплекса

(7K5H5)2MoFe2(prS)2(p3-CO)2(CO)6.

5. Определены условия образования тонких углеродных нанотрубок

(~5 нм) на кластерах Fe-Mo с размерами 5 - 20 нм, полученных і

методом ВЧ-диодного распыления с использованием фотолитографии,

**Научно-практическая значимость работы**

1. Разработанные методики синтеза УНС различных типов пиролизом
* этилена и метана на порошках биметаллических катализаторов позволяю'! получать нужные типы УНС в необходимых количествах.
1. Предложенные методики синтеза УНС на нанесенных на различные подложки металлических катализаторах позволяют целенаправленно выращивать УНС требуемых типов.

Полученные водород-аккумулирующис композиты на основе УНВ и MgH2 перспективны для хранения водорода в связанном состоянии.

*сп*

1. Разработанные композиты из УНВ с нанесенными кластерами платины перспективны в качестве электрокатализаторов для водородно-воздушного топливного элемента.

**Личный вклад автора**

Автором работы была создана установка пиролитического синтеза УНС, предложены оригинальные нрокатализаторы, определена корреляция между параметрами каталитического синтеза и структурой образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок, разработаны методики направленного синтеза углеродных наноструктур разных типов. Нанесение катализаторов методом ВЧ-диодного распыления с использованием фотолитографии было выполнено совместно с Ю.А. Касумовым (ИПТМ РАН). Электронно-микроскопические исследования проведены в ИПТМ РАН (И.И. Ходос) и в ИПХФ РАН (В.И, Торбов). Разработка металл- углеродных композитов MgHi-УНВ и исследование их водородсорбирующих характеристик были выполнены совместно с Р.В. Лукашевым. Нанесение Pt на УНВ и исследования волътамперных характеристик полущенных электрокатализаторов были вьшолненві совместно сЕ.В. Герасимовой.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментального исследования влияния различных параметров каталитического пиролиза на строение и свойства образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок.
2. Разработанные методики направленного синтеза, позволяющие получать углеродные нановолокна и нанотрубки разных типов в широком диапазоне условий синтеза.
3. Обнаруженное влияние серы в составе Fe - Мо-катализатора, полученного осаждением из насыщенного раствора халькогенядного комплекса (//-С5Ні)2МоРе2(рз-Я)2(щ-СО)2(СО)б, на структуру образующихся углеродных нановолокон.
4. Функциональные характеристики разработанных водород- аккумулирующих композитов MgTT-УНВ и электро катализаторов Pt/УШ.

**Апробация работы**

Результаты проведенных исследований были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях, симпозиумах и семинарах: “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов” (Судак, Украина, 2003; Севастополь, Украина, 2005); “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (Москва, МГУ, 2003, 2004, 2006); “Фуллерепы и фуллереиолодобиые структуры в конденсированных средах” (Минск, Беларусь, 2004, 2006); “Электронная микроскопия” (Черноголовка, 2004); “Nan о structured Materials” (Wiesbaden, Germany. 2004); “Фуллерены и атомные кластеры” (Санкт-Петербург, 2005); “Hydrogen Technologies for fcnergy Production” (Москва, 2006); “Alternative energy and ecology ” (Волга, 2006); и на Конкурсе молодых ученых им. С.М. Батурина (Черноголовка, ИПХФ РАН, 2004,2006).

Заключение

Анализ литературных данных и результаты проведенных экспериментов показали, что каталитический пиролиз углеродсодержащих соединений является перспективным методом синтеза углеродных наноструктур, позволяющим вести направленный синтез УНС на катализаторах, регулярно нанесенных на различные подложки.

Наиболее эффективными катализаторами синтеза УНС

каталитическим пиролизом являются металлы подгруппы железа, также эффективно использование в качестве катализаторов (прокатализаторов) различных смесей металлов, металлических композиций и

интерметаллидов. Одними из перспективных интерметал лидов,

используемых в синтезе УНС, являются гидриды интерметаллических соединений лантана или магния с никелем. Данные соединения позволяют проводить синтез в широком температурном интервале и получать углеродные нановолокна и нанотрубки разных типов и диаметров.

На строение и свойства образующихся углеродных нановолокон и нанотрубок существенное влияние оказывают размер частиц катализатора, температура пиролиза, состав исходной газовой смеси, а также продолжительность процесса. Так, при синтезе УНС на порошках индивидуальных металлов с размером частиц 1 — 10 мкм углеродных ыановолокон образуется крайне мало. Это может быть связано с трудностью диффузии и кристаллизации углерода на поверхности частиц такого размера. Использование порошков большей дисперсности также неблаприятно в связи со спекаемостью частиц и сложностью доставки их в зону каталитического пиролиза. При синтезе УНС на порошках гидридов интерметаллических соединений LaNi„H4 и Mg2NiH4 с размером частиц 1-10 мкм исходные гидриды интерметаллидов LaNi„Hx разрушаются с образованием фаз графита, ЬаС2 и металлического Ni, а при использовании Mg2NiHx - тройного карбида MgNpC. Карбиды в данном случае являются своего рода носителями Ni-катализатора, в результате чего образующиеся частицы Ni равномерно распределены по поверхности карбидов, и размер этих частиц имеет нанометровый порядок. Пиролиз этилена с использованием LaNinH\* при 500°С приводит к образованию преимущественно плоскопараллельных нановолокон типа “стопка” и коаксиально-конических волокон типа “елка”. Диаметр этих волокон составляет в среднем 100 - 200 им. а длина колеблется от 1 до 10 мкм. При 700°С образуются коаксиально-конические нановолокна типа “рыбий хребет”. Их диаметр па порядок меньше и составляет 20 - 40 нм, а длина достигает нескольких микрон. При 750°С в значительном количестве образуются нановолокиа. закрученные в виде пространственных спиралей. Пиролиз метана при 8 00°С приводит к образованию коаксиально- цилиндрических ианотрубок с диаметром 10-20 им. Добавление в систему водорода приводит к снижению в твердофазных продуктах каталитического пиролиза доли аморфного утл ер ода, повышению доли продуктов, обладающих более графитизированной структурой, а также смещает максимум зависимости выхода сажи от температуры в сторону больших температур. Оптимальным содержанием водорода в газовой смеси является 50 об. *%.*

Для синтеза углеродных наноструктур на катализаторах, нанесенных на различные подложки, эффективно использовать Fe, модифицированное Мо, поскольку, согласно литературным данным, на железном катализаторе образуются наиболее тонкие нанотрубки, а добавка молибдена позволяет проводить синтез при более низких температурах. Па структуру образующихся продуктов может также оказывать влияние добавки различных промоторов, например молекулярной серы. В данной работе впервые был использован в качестве прокатализатора железо­молибденовый комплекс (^-C5H5)2MoFe2(,a,-S)2(p3-CO)2(CO)6, содержащий серу. Было показано, что образующиеся частицы размером 20 -50 нм способствуют росту УНС с таким же диаметром, а присутствие серы приводит к образованию нановолокон “бамбукообразного” типа.

На размеры каталитических частиц и, как следствие, диаметр образующихся нанотрубок существенное значение оказывает метод нанесении катализатора. Так методом ВЧ-диодного распыления удалось получить каталитические частицы размером 3-5 нм. Выло установлено, что предварительное покрытие поверхности подложки слоем АЬОї препятствует агломерации металлических частиц и способствует росту тонких нанотрубок. При 800°С и соотношении СН4: Н2 = 5 : 1 образовывались преимущественно многостенные нанотрубки с диаметром 10-20 нм. Увеличение температуры до 900°С и повышение содержания водорода в исходной газовой смеси способствовало образованию более тонких нанотрубок с диаметром, нс превышающим 5 нм. Дальнейшее увеличение температуры пиролиза приводило к образованию комбинированных наноструктур, состоящих из тонких трубок, покрытых снаружи слоем аморфного углерода.

На процесс роста углеродных наиоволокон и нанотрубок также оказывает влияние химическая природа носителя. Так на Со/АВСК пиролизом смеси C2R; : Н? = 5:1 волокна образовывались уже при 500"С, в то время как на Co/Si02 наблюдался лишь аморфный углерод. Увеличение температуры пиролиза до 7 5 0°С и доли водорода в исходной газовой смеси (C2Hi : На = 5:1) способствовало образованию углеродных нановолокон и на Co/Si02. Это может быть связано с взаимодействием между подложкой и каталитическими частицами. Оксид алюминия обладает высокой льюисовской кислотностью, благодаря чему он гораздо лучше взаимодействует с металлическими частицами, чем оксид кремния.

Углеродные нановолокна могут вполне успешно выступать в качестве модифицирующей добавки к MgH2 для увеличения скорости гидрирования и снижения температуры дегидрирования. Давление водорода, выделенного механохимически активированным композитом MgH2-YHB при термическом разложении при температурах 150, 250 и 335°С, выше, чем у MgH2 и механохимически активированного гидрида

ПО

магния. Процесс гидрирования композитов MgHj-VHB после десорбции водорода протекал также более быстро, что указывает на улучшение водородсорбционных свойств MgH5 при модифицировании его углеродными нановолокнами.

Углеродные нановолокна могут быть использованы в составе каталитических слоев в водородно-воздушных топливных элементах в качестве носителей платинного катализатора. Использование углеродных нановолокон в этом качестве позволяет на порядок снизить расход платины, идущей на изготовление каталитического слоя, с 4 до 0.4 мг/см2. При этом максимальная мощность МЭБ на основе Pt/УНВ-катализатор а на аноде составляет 105мВт/см , что близко к активности МЭБ на основе катализатора с платиновой чернью\* Есть основания предполагать, что при оптимизации методов нанесения кластеров Pt на углеродные нановолокна полученные значения вольтамперных характеристик можно значительно увеличить.

выводы

1. Впервые в качестве эффективных прокатализаторов синтеза углеродных нановолокон и нанотрубок предложены и исследованы гидриды интсрмсталличсских соединений LaNinHx и Mg2NiHx.
2. Изучено влияние температуры пиролиза углеводородов на структуру и выход углеродных нановолокон и нанотрубок. Показано, что выход иановолокон с диаметром 100 - 200 нм максимален при 500 — 550°С. Повышение температуры приводит к образованию более тонких углеродных нановолокон и нанотрубок, но при этом их выход снижается.
3. Исследовано влияние содержания водорода в исходной газовой смеси на выход углеродных наноструктур. Установлено, что введение водорода в газовую смесь сначала увеличивает выход продуктов пиролиза, а затем снижает. Максимальный выход иановолокон - при содержании водорода 50 об. %.
4. Показано, что биметаллические частицы Fe-Mo, полученные из комплекса (^-C5ll5)2MoFe2(p.rS)2(^-CO)2(CO)6, являются эффективным катализатором синтеза углеродных наноструктур. Частицы размером 20 - 50 нм способствуют росту наноструктур с таким же диаметром, а присутствие серы приводит к образованию нановолокон “бамбукообразного” типа.
5. Установлено, что островковые пленки Ге-Mo размером 3 - 5 нм являются катализатором роста одностенных нанотрубок. Отжиг при 800°С приводит к агломерации металлических частиц и способствует росту миогостенных нанотрубок диаметром 10-20 нм. Увеличение температуры и содержания водорода благоприятствует образованию нанотрубок диаметром 5 нм.
1. [↑](#footnote-ref-1)