

Макроцилиндры на основе радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок

Объедков А.М.^{1,†}, Каверин Б.С.¹, Егоров В.А.¹, Семенов Н.М.¹, Кетков С.Ю.¹,
Домрачев Г.А.¹, Кремлев К.В.¹, Гусев С.А.², Перевезенцев В.Н.³,
Москвичев А.Н.³, Москвичев А.А.³, Родионов А.С.³

[†]amo@iomc.ras.ru

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина 49, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики микроструктур Российской академии наук, ул. Академическая 7, д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, 607680 Россия

³ Нижегородский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института машиноведения им. А.А.Благонравова Российской академии наук, ул. Белинского 85, 603024 Нижний Новгород

Macroscopic cylinders on the basis of radial-oriented multi-wall carbon nanotubes

A.M. Obiedkov¹, B.S. Kaverin¹, V.A. Egorov¹, N.M. Semenov¹, S.Yu. Ketkov¹,
G.A. Domrachev¹, K.V. Kremlev¹, S.A. Gusev², V.N. Perevezentsev³, A.N. Moskvichev³,
A.A. Moskvichev³, A.S. Rodionov³

¹ G.A.Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Tropinina St. 49, GSP-445, 603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Institute for Physics of Microstructures of the Russian Academy of Sciences, GSP-105, 607680 Nizhny Novgorod, Russia

³ Blagonravov Institute of Machinery Science, Nizhny Novgorod Branch, Russian Academy of Sciences, Belinskaya St. 85, 603024 Nizhny Novgorod, Russia

Исследованы закономерности формирования нанопористых макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок. Макроцилиндры получены на цилиндрических кварцевых подложках методом химического осаждения из паровой фазы смеси ферроцена и толуола при температуре 850°C в токе аргона при атмосферном давлении и времени осаждения от 1 до 9 часов. Выделены четыре зоны по длине нанотрубки, формирующиеся в ходе его роста, которые определяют поперечное строение макроцилиндра. Полученные образцы охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Ключевые слова: Ориентированные многостенные углеродные нанотрубки, осаждение из паровой фазы МОС, свойства.

Trends in the formation of nano-porous macroscopic cylinders consisted of radial-oriented multi-wall carbon nanotubes were investigated. The cylinders were synthesized by MOCVD method (pyrolysis of ferrocene and toluene mixtures in the argon flow under atmospheric pressure at 850°C). Four regions of different cylinder structures were revealed. The obtained samples were characterized by various physicochemical methods.

Keywords: Oriented multi-wall carbon nanotubes, MOCVD, properties.

1. Введение

Массивы из ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), в том числе и макроскопические цилиндрические структуры со стенками из ради-

ально вытянутых МУНТ в настоящее время интенсивно изучаются и имеют большой потенциал для практического применения. Например, в работе [1] показано, что полые макроцилиндры со стенками толщиной 300-

500 мкм из радиально вытянутых МУНТ можно использовать в качестве фильтрующих устройств для разделения фракций сырой нефти и фильтрации воды от бактерийных загрязнений. Авторы [1] не проводили специального вскрытия концов МУНТ и фильтрация проходила в межтрубном пространстве. В работе [2] установлено, что скорости потока жидкостей через мембрану, состоящую из полистирольной матрицы с массивом ориентированных МУНТ, имеющих открытые внутренние каналы на 4-5 порядков больше, чем для обычного потока жидкостей, предсказанные для пор диаметром около 7 нм. Полученные результаты показывают, что скорость потока жидкой фазы через такую мембрану достигает значений, близких к скорости потока через биологические каналы. Ранее, нами было проведено исследование процесса прохождения воды сквозь композитную матрицу, представляющую собой макроцилиндр с радиально ориентированными МУНТ, поры которого были заполнены инертным термоотверждаемым полимером, а затем торцы МУНТ вскрыты с помощью излучения гранатового лазера. Была обнаружена аномально высокая величина скорости протекания воды, которая зависит от величины электрохимического потенциала матрицы [3]. Другая область применения таких макроструктур связана с разработкой новых эффективных гетерогенных катализических систем. В работе [4] проведено селективное гидрирование циннамальдегида (коричного альдегида) на наночастицах палладия (5 масс. %), нанесенного на поверхность разориентированных и ориентированных МУНТ в виде макроцилиндра. Палладий, нанесенный на поверхность разориентированных МУНТ показал более высокую активность гидрирования по сравнению с ориентированными МУНТ. Такое различие по активности гидрирования было отнесено за счет большей легкости поступления жидких продуктов к наночастицам палладия, локализованных на внешней поверхности МУНТ. Однако, авторы данной работы считают, что этот результат может служить первым этапом эффективного и реального использования МУНТ для жидкофазных применений на конкретном примере стабильных МУНТ с макроскопической контролируемой формой и дальнейшее продолжение работы видят в разработке новой наноскопической системы с меньшей плотностью МУНТ, что позволит жидким продуктам с большей легкостью просачиваться через массив ориентированных МУНТ, содержащих катализатор на их поверхности.

В настоящее время для получения массивов ориентированных МУНТ применяются несколько разновидностей метода осаждения из паровой фазы с использованием смеси «плавающего металлоорганического катализатора» (в основном ферроцена) и углеводородного прекурсора (бензола, толуола, ксиола и некоторых других) (MOCVD-метод). Для осаждения массивов ориентированных МУНТ используют аэрозольное распыление смеси прекурсоров определенной концентрации [5], инжектирование смеси прекурсоров в токе аргона в зону роста МУНТ [6], а также подачу ферроцена из специальной нагреваемой лодочки, расположенной внутри реактора осаждения МУНТ с одновременной подачей в

контролируемом потоке аргона и углеводородного прекурсора [7].

Если проводить осаждение МУНТ не на плоской, а на цилиндрической подложке, то МУНТ сформируют, так называемый, полый макроцилиндр, имеющий стенки из радиально ориентированных МУНТ. Впервые такие структуры были получены в 2004 году группой П.М. Аджаяна [8]. Они использовали для их формирования метод MOCVD и получили нанопористые углеродные макроцилinders диаметром и длиной до нескольких сантиметров, с толщиной стенок до 500 мкм.

Однако на сегодняшний день строение подобных структур изучено явно недостаточно. Макроцилиндр привлекателен тем, что по существу представляет простейшее из устройств, которое удается создать исключительно за счет самоорганизации МУНТ в ходе их роста на цилиндрической кварцевой подложке. Как уже было показано в работе [8], практически без дополнительной обработки он может работать как фильтрующий элемент для очистки воды от бактериальных загрязнений или в качестве сепаратора для фракционирования сырой нефти. Исключительная термическая и механическая прочность нанотрубок, большая площадь поверхности, легкость и экономически выгодное производство мембран на их основе позволит им конкурировать с керамическими и полимерными разделительными мембранами, используемыми сегодня в коммерческих целях.

Целью настоящей работы является изучение строения макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ, изучение процессов самоорганизации в ходе формирования макроцилиндра и исследование влияния параметров синтеза МУНТ на структуру макроцилиндра для получения образцов заданного строения для различных областей применения.

2. Экспериментальная часть

В ходе исследований нами была разработана MOCVD-технология синтеза свободных выровненных по толщине стенки макроцилиндров из радиально ориентированных МУНТ. Синтез проводился на установке, схема которой представлена на рис. 1. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен, газ носитель – аргон (при атмосферном давлении, скорость потока – 550 см³/мин), температура пиролиза – 850°C, температура печи испарителя ферроцена – 110°C.

В печи испарителя, из кварцевой лодочки происходит непрерывная возгонка ферроцена, пары которого

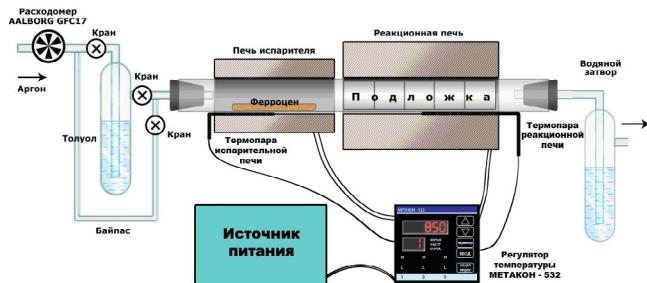


Рис. 1. Схема MOCVD-установки для синтеза МУНТ в виде полого макроцилиндра.

совместно с парами толуола, поступающего из барботера, током аргона переносятся в горячую зону основной реакционной печи. В центре реакционной печи имеется зона стабильной температуры (850°C), протяженность которой составляет примерно 5 см. В этой зоне на кварцевой цилиндрической подложке происходит формирование полых макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. Время синтеза варьировали от 1 до 9 часов. По окончании синтеза кварцевый вкладыш вместе со сформировавшимся на нем макроцилиндром помещали в раствор плавиковой кислоты для выделения макроцилиндра. После непродолжительного травления макроцилиндр легко извлекался из кварцевого вкладыша (в отличие от работы [8], где кварцевые вкладыши полностью растворялись в плавиковой кислоте).

Данные о структуре и свойствах исследуемых образцов макроцилиндров получены методами РЭМ, ПЭМВР, РФА, ЭДРС и ТГА.

3. Полученные результаты

В ходе проведенных исследований были получены макроцилиндры с различным временем синтеза (от 1 до 9 часов). Остальные параметры проведения процесса оставались неизменными. Результаты испытаний по ультразвуковой и механической обработке полученных макроцилиндров показали, что наиболее устойчивыми к различным внешним воздействиям цилиндры получаются, когда время их синтеза составляет от 5 часов и более. На рис. 2 представлены фотографии макроцилиндров.

Макроцилиндры достигают 50 мм в длину, с толщиной стенки 3 мм и массой до 4 гр. Внешний диаметр макроцилиндра 17 мм, соответствует внутреннему диаметру кварцевого вкладыша.

Нами было обнаружено, что скорость осаждения МУНТ, т.е. скорость роста макроцилиндров, не зависит от продолжительности проведения осаждения и остается постоянной – в среднем $14,7 \text{ мг}/\text{см}^2 \cdot \text{час}$. При измерении геометрических параметров макроцилиндров было обнаружено, что толщина стенки макроцилиндра, растет лишь первые 4 часа синтеза, достигая 2,5 – 3 мм (рис. 3), затем увеличения толщины стенок макроцилиндров не происходит. Однако происходит постоянное увеличение массы получаемых образцов.

Таким образом, набор массы происходит из-за уплотнения макроцилиндра. Кажущаяся плотность макроци-

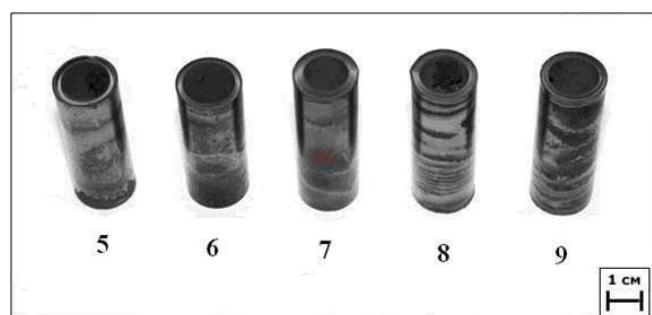


Рис. 2. Фотографии макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ, полученные в ходе осаждения от 5 до 9 часов соответственно.

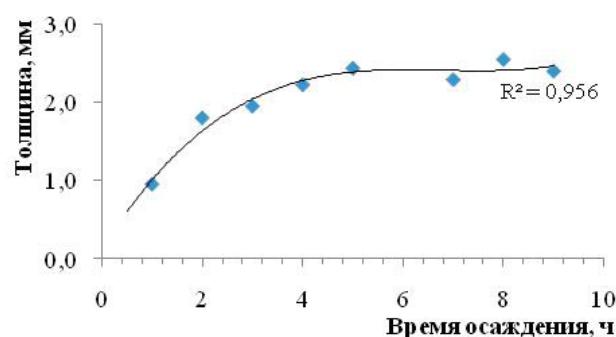


Рис. 3. График зависимости изменения толщины стенок макроцилиндра от времени осаждения МУНТ.

линдров увеличивается с $0,2 \text{ г}/\text{см}^3$, при синтезе 1 час, до $0,8 \text{ г}/\text{см}^3$ при синтезе 9 часов.

Проведенное исследование показало, что структура макроцилиндра имеет сложное строение. Нами было выделено четыре области (рис. 4), в которых наблюдаются отличия в строении макроцилиндра. 1 – область, непосредственно прилегающая к кварцевой подложке (область хаотичного роста МУНТ), 2 – область волнистых прядей, 3 – область преимущественного роста радиально ориентированных МУНТ и 4 – внутренняя поверхность макроцилиндра сформированная концами МУНТ собранными в пучки.

Внешняя зона цилиндра (1 на рис. 4) представляет собой кору, состоящую из неориентированных МУНТ, толщина этой зоны порядка 20 мкм. Следующая зона – зона волнистых прядей (2 на рис. 4), здесь «слои» образованы волнообразными изгибами МУНТ, синхронизованными по всему периметру цилиндра. Третья зона (3 на рис. 4) представляет собой относительно прямые радиально расположенные пряди из МУНТ и составляет основную часть стенки макроцилиндра. И четвертая зона (4 на рис. 4) – «ковер» из разориентированных МУНТ. Таким образом, зона 3 представляет наибольший интерес с целью использования для различных прикладных исследований.

На рис. 5 приведена РЭМ микрофотография образца МУНТ, полученного из зоны макроцилиндра при времени синтеза 6 часов.

Подобное зонирование массива МУНТ в процессе роста, но с применением метода PECVD, описано в работе [9]. Авторами [9] были выделены три зоны: зона

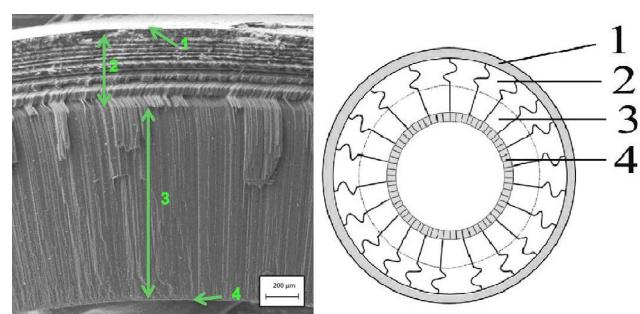


Рис. 4. РЭМ микрофотография и схема строения торца макроцилиндра. 1 – область, непосредственно прилегающая к кварцевой подложке (область хаотичного роста МУНТ), 2 – область волнистых прядей, 3 – область преимущественного роста радиально ориентированных МУНТ и 4 – внутренняя поверхность макроцилиндра сформированная пучками МУНТ.

хаотичного роста МУНТ, зона волнообразных прядей (постепенного выравнивания УНТ) и зона роста выровненных нанотрубок. Следовательно, определенное зонирование структуры ориентированного массива МУНТ не зависит от метода их получения. Наличие в нашем случае 4-ой зоны объясняется особенностями реактора и выбранной методики синтеза массива МУНТ.

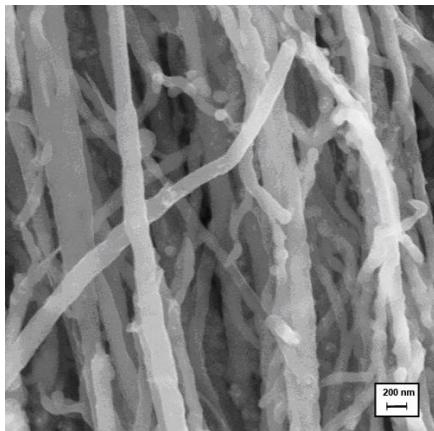


Рис.5. РЭМ микрофотография МУНТ, составляющих структуру массива, синтезированного в течение 6 часов.

Исследование элементного состава полученных образцов макроцилиндров с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) показало, что распределение железа по толщине стенки макроцилиндра неравномерно (рис. 6). Максимальное количество железа сосредоточено ближе к 4-ой зоне роста, что полностью согласуется с общепринятой моделью «корневого» роста УНТ (англ. *root growth*), получаемых методом MOCVD.

Фазовый анализ полученных выровненных по толщине стенок макроцилиндров из МУНТ проводился на дифрактометре ДРОН-3М, излучение Cu-K α , с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Идентификацию фазового состава исследуемых образцов проводили путем сравнения полученного набора межплоскостных расстояний с литературными данными. Из данных РФА (рис. 7) отчетливо видно, что примесей аморфного углерода нет, но МУНТ содержат наночастицы γ -Fe и Fe₃C, концентрация которых по данным ТГА не превышает 3 масс.%.

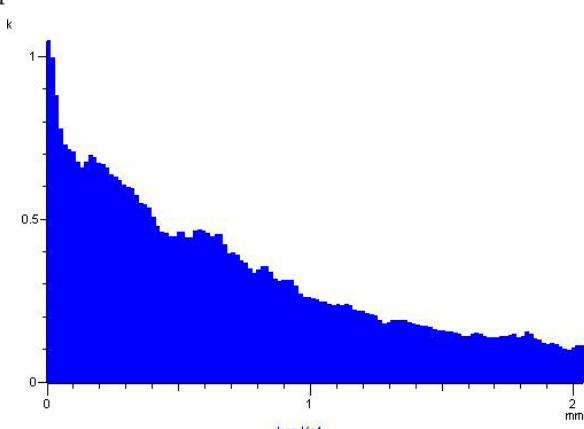


Рис.6. ЭДРС дифрактограмма стенки макроцилиндра из МУНТ. Анализ проводился от внутреннего края стенки макроцилиндра к внешнему (от 4 зоны роста к 1).

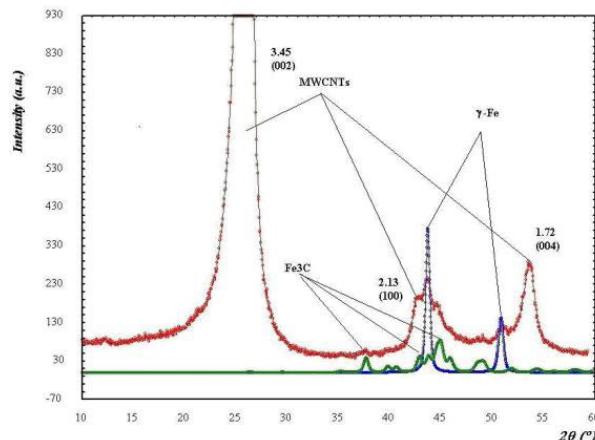


Рис.7. Дифрактограмма образца макроцилиндра.

Исследования ПЭМВР изображений полученных МУНТ показало, что образующие нанотрубку графеновые оболочки расположены равномерно и параллельно относительно сердцевины МУНТ, имеют одинаковое число проекций по обе стороны от центральной полости и межслоевое расстояние между ними составляет 0,34 нм. Наблюдаются МУНТ внешним диаметром от 20 до 120 нм, и внутренним диаметром от 5 нм, преимущественно закрытые. На рис. 8 приведена микрофотография участка единичной МУНТ после отжига при 500°C в течение 1 часа.

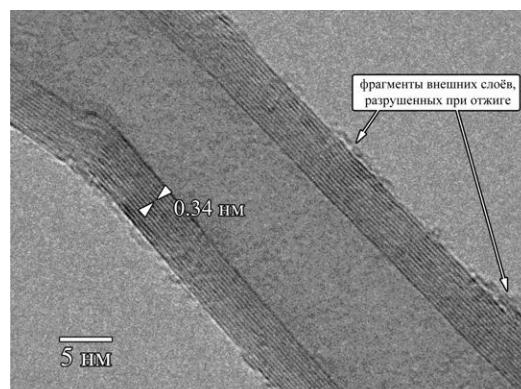


Рис.8. ПЭМВР микрофотография единичной МУНТ.

4. Заключение

Разработана MOCVD-технология получения объемных наноструктурированных пористых макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. Проведены исследования фазового состава и морфологии полученных образцов. Обнаружены 4 зоны роста ориентированного цилиндрического массива из многостенных углеродных нанотрубок. В настоящее время проводятся работы по заполнению межтрубного пространства различными наполнителями с целью дальнейшего выделения матриц, содержащих сквозные ориентированные МУНТ из зоны 3, имеющие наибольший практический интерес для проведения дальнейших прикладных исследований.

Работа поддержанна программой фундаментальных исследований Президиума РАН №24, Министерством образования и науки РФ ГК № 16.740.11.0217 и грантом РФФИ № 12-08-31089.

Литература

1. A. Srivastava, O.N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai and P.M. Ajayan. *Nature materials* **3**, 610 (2004).
2. M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds. *Nature* **438**, 44 (2005).
3. A.N. Moskvichev, A.A. Moskvichev, V.N. Perevezentsev, A.M. Obiedkov, B.S. Kaverin, V.A. Egorov. *Vestnik UNN*. **5**(2), 78 (2010) (in Russian).
4. I. Janowska, S. Hajiesmaili, D. Begin, V. Keller, N. Keller, M-J. Ledoux, C. Pham-Huu. *Catalysis today* **145**, 76 (2009).
5. Y. Zhang, R. Li, H. Liu, X. Sun, P. Merel, S. Desilets. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5003 (2009).
6. R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E.C. Dickey, J. Chen. *Chem. Phys. Lett.* **303**, 467 (1999).
7. C.N.R. Rao and A. Govindaraj. *Acc. Chem. Res.* **35**(12), 998 (2002).
8. A. Srivastava, O.N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, P.M. Ajayan. *Nat. Mater.* **3**(9), 610 (2004).
9. H. Wang, Z.F. Ren. *Nanotechnology* **22**, 405601 (2011).