

03;05

## **Функция распределения по размерам кластеров железа при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в условиях синтеза углеродных нанотрубок**

© О.А. Нерушев, С.А. Новопашин, Д.В. Смовж

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

E-mail: smovzh@itp.nsc.ru

В окончательной редакции 10 октября 2008 г.

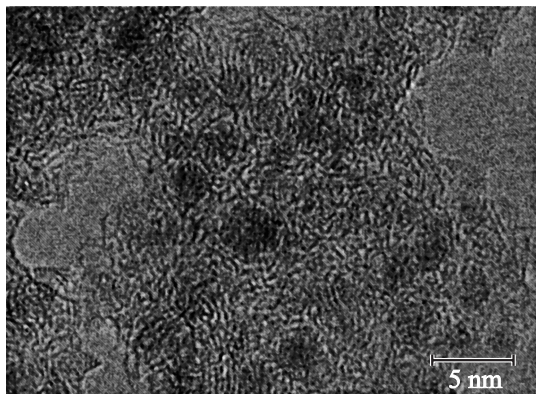
Проведены экспериментальные исследования функции распределения по размерам кластеров железа, формирующихся при разложении пентакарбонила железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) в смеси ацетилена с буферными газами ( $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ). Показано, что средний размер синтезируемых частиц составляет 2.2–2.5 nm и слабо зависит от давления смеси. Данный эффект объяснен фазовым переходом каталитической частицы жидкость–твердое тело. Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими моделями зависимости температуры плавления Fe–C кластеров от размера частицы и концентрации углерода.

PACS: 36.40.Ei

Активное исследование путей синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон связано с уникальными свойствами этих объектов. Наибольший интерес вызывает синтез однослойных углеродных нанотрубок с заданными параметрами (диаметр, длина, хиральность). Одним из основных методов синтеза однослойных углеродных нанотрубок является диспропорционация оксида углерода ( $\text{HiPCO}$ ). В этом случае реакция протекает при высоких давлениях от 1 до нескольких десятков атмосфер и температурах 1300–1500 K [1,2]. В  $\text{HiPCO}$  методе пентакарбонил железа может служить источником как катализатора, так и углерода. В ряде работ [3–5] было показано, что размер каталитической частицы определяет диаметр синтезируемых нанотрубок. Каталитически активными для синтеза углеродных нанотрубок являются переходные металлы (Fe, Co, Ni) и их карбиды. Одним из путей подготовки каталитических частиц является конденсация металла в

газовой фазе. Источником атомарного металла в этом случае являются продукты термического разложения металлоорганических соединений или солей металлов. Процесс конденсации металлических частиц из паров металлов, вводимых в общий газовый поток, происходит в присутствии углеводородов, что приводит к активному образованию различных карбидов на поверхности и в объеме частицы, в том числе и к инкапсуляции металлического кластера графеновыми слоями, что предотвращает последующую коагуляцию кластеров и подавляет дальнейший каталитический пиролиз углеводородов на поверхности металла [6]. Каталитическая активность металлической частицы зависит от ее фазового состояния. Во многих работах показано, что скорость роста углеродных нанотрубок возрастает при переходе частиц катализатора в жидкое состояние. Это связано как с увеличением скорости диффузии в частицах, так и с многообразием фаз металл-углеродного раствора. При кристаллизации жидкой частицы, перенасыщенной углеродом, идет либо образование карбидной фазы ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), либо выделение углерода в виде графитовых слоев, покрывающих частицу катализатора. В данной работе частицы катализатора формируются при термическом разложении пентакарбонила железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Целью данной работы является экспериментальное измерение функции распределения по размерам частиц железа при различных давлениях смеси и изучение возможности управления этим процессом.

Экспериментальная установка состоит из вакуумной камеры, в которой контролируются давление, состав и расход газовых компонент. В камере расположена прогреваемая трубка (диапазон температур до 1100 К). Температура контролировалась с помощью термпарного датчика. Рабочие газы ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) подавались в камеру после предварительного смешения. Ацетилен дополнительно пробулькивается через емкость с жидким пентакарбонилем железа ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) при  $0^\circ\text{C}$  для транспортировки катализатора в реактор. Попадая в область повышенной температуры, пентакарбонил железа ступенчато теряет карбонильные группы (CO), формируя в потоке атомарное железо. Процесс конденсации приводит к образованию кластеров металла. Кроме того, в горячей зоне происходит термическая и каталитическая диссоциация ацетилена, что обеспечивает постоянный поток углерода на поверхность металлических частиц. Откачка осуществляется через фторопластовый фильтр (диаметр пор  $1\ \mu\text{m}$ ), расположенный на выходе реактора. Расходы газов контролируются с помощью блока натекателей



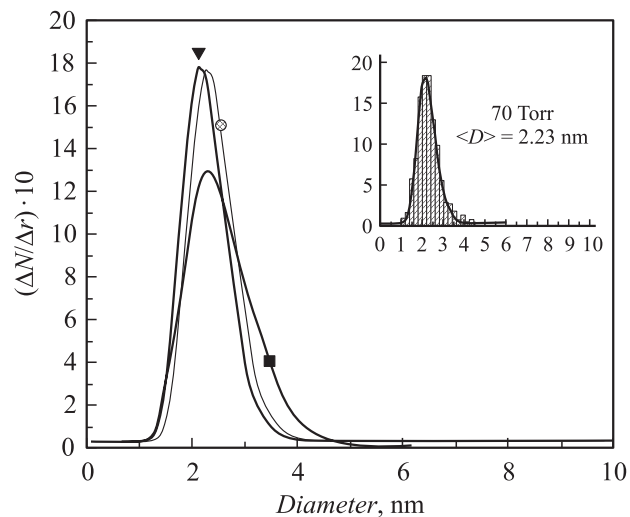
**Рис. 1.** Инкапсулированные частицы железа, изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

и ротаметров, давление в камере регулируется изменением скорости откачки.

Эксперименты были проведены при давлениях смеси 15, 40 и 70 Torr. Состав смеси и расход во всех экспериментах были одинаковы (100 sccm,  $C_2H_2:H:Ar$  — 5:4:16), температура синтеза 1100 К. Осажденный на фильтре материал анализировался на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах (ТЕМ–JEM 2010, SEM–JSM 6301F) и с помощью микрорамановского рассеяния (на микроскопе Via Renishaw с длиной возбуждающих волн 488, 514, 568, 785 nm) после диспергирования в органическом растворителе.

Анализ материала методами просвечивающей электронной микроскопии показал, что во всех случаях основным продуктом синтеза являются металлические кластеры, инкапсулированные в фуллереноподобные структуры рис. 1.

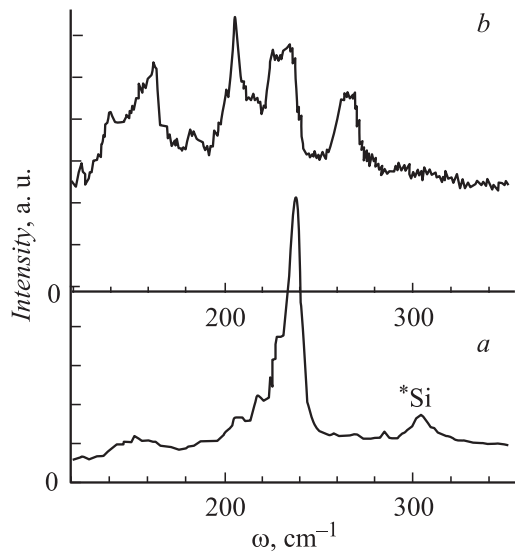
Измерение функции распределения металлических частиц по размерам проводилось путем статистической обработки большого набора электронно-микроскопических изображений. Величина выборки составляла около 500 частиц. Полученные данные описывались логнормальным распределением, которое соответствует конденсации в газовой фазе при учете столкновений кластеров как с мономерами, так и



**Рис. 2.** Нормированное распределение частиц железа по размерам при различных давлениях ( $\blacktriangledown$  — 70 Torr,  $\bullet$  — 40 Torr,  $\blacksquare$  — 15 Torr, аппроксимация данных по логнормальному распределению). Пример распределения для давления 70 Torr.

между собой. Распределение металлических частиц по размеру для различных давлений приведено на рис. 2.

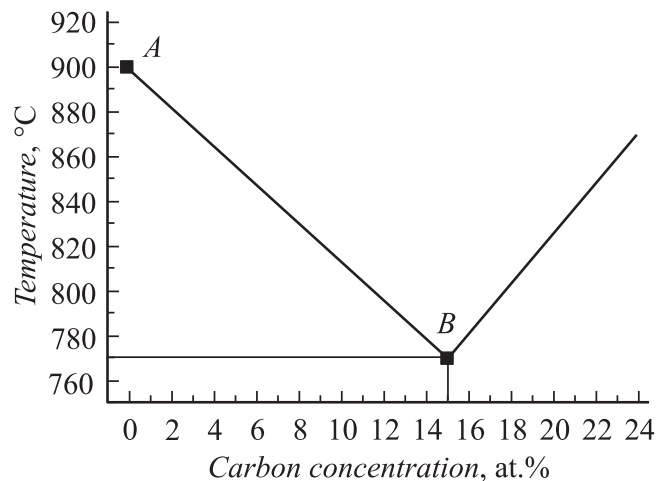
На основании полученных данных можно заключить, что средний диаметр частиц, инкапсулированных в графеновую оболочку, слабо зависит от давления смеси в камере и составляет 2.2–2.5 нм. В собранном на фильтре материале были обнаружены пучки однослойных нанотрубок. Проведено исследование их параметров с помощью микрорамановской спектроскопии. Низкочастотная часть спектра комбинационного рассеяния, соответствующая радиальным колебаниям углеродных нанотрубок, показала наличие однослойных нанотрубок с диаметрами около 1 нм. Электронная микроскопия показала полное отсутствие многослойных трубок, которые обычно наблюдаются при каталитическом пиролизе ацетилена в реакторах при атмосферном давлении. Спектроскопия комбинационного рассеяния не позволяет сделать количественный анализ состава материала ввиду сильного преобладания резонансного комбинационного рассеяния [7] и присутствия



**Рис. 3.** Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния от частоты сдвига: *a* — материал с фильтра, *b* — материал со стенок камеры ( $\lambda = 785$  nm).

в каждом спектре сигналов только от относительно небольшой фракции полного распределения нанотрубок по диаметру и хиральности. При всех использованных частотах возбуждения наблюдались сигналы радиальных мод с комбинационным сдвигом  $160\text{--}250\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3, *a*). Обычно для оценки диаметров трубки используется эмпирическое соотношение  $\omega(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm})$  [8] или другие численно близкие аппроксимации. Таким образом, нанотрубы, долетевшие до фильтра, имеют диаметр в диапазоне  $1\text{--}1.6\text{ nm}$ . Следует отметить, что такой узкий спектр частот демонстрируют только нанотрубки, собранные с фильтра, т. е. образовавшиеся в газовой фазе и достигшие фильтра без взаимодействия с поверхностями. Напротив, спектр комбинационного рассеяния нанотрубок, собранных с внутренней стенки проточной части реактора, значительно шире и включает размеры  $2\text{ nm}$  и выше (рис. 3, *b*).

Проанализируем факторы, которые определяют процесс роста кластеров. Среди основных параметров можно выделить начальную плотность атомарного железа, время нахождения в горячей зоне, подвижность образующихся частиц и плотность потока углерода на растущую частицу. Эти факторы могут оказывать противоположное воздействие на процесс формирования кластеров при изменении давления. Так, повышение давления при неизменном расходе приводит к росту времени нахождения в горячей зоне и увеличению концентрации атомов железа, т.е. способствует возникновению более крупных кластеров. В то же время с ростом давления падает диффузия и возрастает зауглероживание кластеров, тормозя их рост. Таким образом, заранее невозможно предсказать влияние давления на характерный размер кластера железа. Кроме того, фазовая диаграмма для гетерогенных Fe–C кластеров сильно зависит от его размера. Известно, что при уменьшении размера металлического кластера температура плавления значительно падает. В исследованиях [9,10] показано, что каталитическая активность металлических кластеров при разложении углеводородов выше в случае, когда точка плавления металлической частицы ниже температуры синтеза. Это связано с увеличением растворимости и скорости диффузии атомов углерода в металле. Коэффициент диффузии при переходе из жидкого в твердое состояние уменьшается на три порядка при 1000 К [11]. Кроме того, наличие в металлическом кластере растворенного углерода меняет его температуру плавления [12], что находится в соответствии с диаграммой фазового состояния сплава Fe–C [13]. Аппроксимация численных расчетов [12] для наших условий дает следующую зависимость температуры плавления от концентрации углерода при диаметре частицы 2.5 nm (рис. 4). При увеличении размера металлической частицы участок *AB* смещается в область увеличения температуры и концентрации углерода. При температуре синтеза 1100 К параметры системы отображаются точкой *B*, при дальнейшем увеличении размера Fe–C кластера происходит фазовый переход с выделением графитовых структур на поверхности, что приводит к инкапсуляции частицы и „замораживанию“ размера частицы. На основании проведенного анализа можно заключить, что механизм кристаллизации каталитических частиц может играть определяющую роль в формировании кластеров и позволяет объяснить экспериментально полученную универсальность функции распределения частиц по размеру по отношению к изменению давления.



**Рис. 4.** Зависимость температуры плавления от концентрации углерода для частицы размером 2.5 nm.

В методе NiPCO этот эффект не может играть определяющей роли в отличие от условий настоящих экспериментов. Это связано с тем, что для температур 1300–1500 К фазовый переход жидкость–кристалл происходит при размерах 5–10 nm. Эти значения не представляют интереса с точки зрения синтеза однослойных нанотрубок.

В заключение отметим, что несоответствие между диаметрами частиц железа и спектром нанотрубок, вероятно, связано с тем, что частицы, служащие зародышами нанотрубок, образовались на ранней стадии течения в горячей зоне и не достигли большего размера. Температура плавления и предельные концентрации углерода для них ниже, что обеспечивает более быструю диффузию углерода и эффективный рост нанотрубок. При росте размера выше критического для данной температуры частицы претерпевают фазовый переход и выбывают из реакций в результате полного блокирования поверхности металла внешней углеродной оболочкой. Рост более толстых трубок на стенке реактора, видимо, определяется влиянием поверхности, на которую адсорбируются металл-углеродные частицы.

## Список литературы

- [1] *Nikolaev P., Bronikowski M.J., Kelley Bradley R. et al. // Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 313. P. 91–97.
- [2] *Matthew Celnik, Richard West, Neal Morgan et al. // J. Carbon.* 2008. V. 46. P. 422–433.
- [3] *Nerushev O.A., Dittmar S., Morjan R.-E. et al. // J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 4185–4190.
- [4] *Cheung C.L., Kurtz A., Park H., Lieber C.M. // J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. P. 2429.
- [5] *Zhang Y., Li Y., Kim W., Wang D., Dai H. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2002. V. 74. P. 325.
- [6] *Parmon V.N. // Catalysis Letters.* 1996. V. 42. P. 195–199.
- [7] *Dresselhaus M.S., Pimenta M.A., Kneipp K. et al. // Science and Application of Nanotubes.* New York, 2000.
- [8] *Kuzmany H., Plank W., Hulman M. et al. // European Physical Journal B: Condensed Matter Physics.* 2001. V. 22 (3). P. 307–320.
- [9] *Feng Ding, Kim Bolton, Arne Rose'n. // J. Vac. Sci. Technol.* 2004. A. V. 22 (4). P. 1471–1476.
- [10] *Avetik R. et al. // Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 163120.
- [11] *Puretzky A.A., Geohegan D.B., Jesse S. et al. // Appl. Phys. A.* 2005. V. 81. P. 223–240.
- [12] *Aiqin Jiang et al. // Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 205426.
- [13] *Materials Science and Engineering: An Introduction // 5th ed., ed. by W. Callister.* Wiley, New York, 1999.