

Получение однослойных нанотрубок с помощью катализатора на основе Ni/Cr

© В.Н. Безмельницын, А.Г. Домантовский, А.В. Елецкий, Е.В. Образцова*,
А.Г. Пернбаум, К.Е. Приходько, С.В. Терехов*

Российский научный центр "Курчатовский институт",
123182 Москва, Россия

* Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) были синтезированы с высоким выходом в электродуговом разряде с использованием в качестве катализатора сплава Ni/Cr. При синтезе использовался новый метод введения катализатора в горячую область плазмы, согласно которому анод, имеющий структуру "сэндвича", представляет собой два продольных графитовых стержня прямоугольного сечения, между которыми располагается сплав Ni/Cr в виде фольги толщиной около 0.2 мм. Полученные образцы исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), а также термогравиметрического метода. Как следует из результатов ТЕМ наблюдений, ОСУНТ связаны в жгуты длиной несколько μm и диаметром около 10 нм. Спектры КР указывают на то, что распределение ОСУНТ по диаметрам находится в диапазоне между 1.2 и 1.5 нм с максимумом около 1.24 нм. Содержание ОСУНТ в полученных образцах составляет около 20%. Термическая обработка при различных температурах и дозированной подаче воздуха приводит к заметной потере массы образца и изменению его содержания. Так, нагрев до 600 К вызывает потерю около 40% массы образца, что приводит к увеличению содержания ОСУНТ до 35% без заметного их разрушения. Дальнейший нагрев свыше 600 К приводит к практически полному термическому распаду ОСУНТ.

Данная работа поддержана грантом № ИНТАС 97-11894.

Научный и практический интерес к получению и исследованию однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) [1,2] обусловлен, в первую очередь, потенциальными возможностями их использования в качестве основы наноэлектронных приборов [3], электронных полевых эмиттеров [4], устройств для хранения газов [5], механических наноманипуляторов [6] и др. Однако практическая реализация этих возможностей затруднена в связи с весьма низкой производительностью и высокой стоимостью производства, которая характеризует известные методы получения нанотрубок [1,2]. Наиболее распространенный из этих методов основан на термическом распылении графитовых электродов в электрической дуге в присутствии металлического катализатора. В качестве катализаторов использовались такие металлы, как Fe, Ni, Co, Y, Ce, La, Rh, Pr, а также их сплавы [1,2,7–9]. Поскольку основные характеристики ОСУНТ, получаемых при таком способе синтеза, в существенной степени определяются сортом используемого катализатора, представляется важным расширить список металлов, используемых в этом качестве. В данной работе предложен и использован тип катализатора, представляющий собой сплав Ni/Cr.

Еще одним важным фактором, определяющим как свойства ОСУНТ, так и возможность их получения в больших количествах, является способ введения катализатора в горячую область плазменной дуги, где происходит синтез ОСУНТ. Наиболее распространенный подход к решению этой проблемы включает в себя заполнение глубокого цилиндрического отверстия, просверленного в анодном стержне, смесью металлического и графитового

порошков [1,2]. Эта смесь должна быть достаточно хорошо запрессована в отверстие, чтобы распыление порошка не происходило до того, как произойдет его существенный нагрев. Тем самым процедура приготовления анода оказывается весьма сложной, что ограничивает производительность синтеза ОСУНТ и увеличивает его стоимость. В отличие от описанного выше традиционного подхода, мы используем анод в виде "сэндвича", так что сплав в виде тонкой фольги помещается между двумя протяженными графитовыми стержнями прямоугольного сечения. Это облегчает процедуру изготовления анода и обеспечивает воспроизводимость свойств синтезируемых ОСУНТ.

Материал, полученный с помощью нового типа катализатора с использованием нового способа его введения в область дуги, исследовался методами спектроскопии КР, ТЕМ наблюдений, а также термогравиметрического анализа (ТГА). Как следует из результатов измерений, тканеподобный материал, собранный со стенок разрядной камеры, содержит 20–25% ОСУНТ. Термическая обработка образцов при температуре 600 К и дозированной подаче воздуха в сочетании с кислотной обработкой приводит к увеличению содержания ОСУНТ до 35–40%.

1. Эксперимент

Образцы сажи, содержащей ОСУНТ, были получены в цилиндрической газоразрядной камере объемом 71 см³ водоохлаждаемыми стенками. В качестве катода исполь-

зовался цилиндрический графитовый стержень диаметром 6 mm с обостренным концом. В качестве расходного анода использовалась "сэндвичевая" структура, состоящая из двух графитовых стержней прямоугольного сечения (7×3.5 mm), между которыми располагалась тонкая фольга, катализатора. В качестве катализатора были испробованы различные металлические сплавы и соединения (Ni, Y, YF₃, Fe, Cu, Cr), а также их комбинации. При этом наилучшие результаты с точки зрения выхода ОСУНТ были достигнуты при использовании YNi₂, YF₃Ni₂ и NiCr. Большинство экспериментов было выполнено при использовании наиболее удобного в этом отношении сплава Ni/Cr с весовым отношением 80/20, который отличается хорошими технологическими качествами и относительной доступностью. Фольга толщиной 0.2 μm составляла около 10% веса от материала анода. Введение фольги продольно между двумя графитовыми стержнями обеспечивало однородную подачу катализатора в плазменную область. Следует отметить, что использование в качестве катализатора сплава NiCr в виде тонкой фольги обеспечивает неоспоримые технологические преимущества при получении ОСУНТ. Дуга постоянного тока горела при давлении He 700 Torr, токе 60 А, напряжении 29–30 V и межэлектродном расстоянии 4 mm. Стабилизация напряжения и межэлектродного расстояния осуществлялась в процессе горения дуги автоматически в результате передвижения анода [10]. Скорость термического распыления материала анода составляла порядка g/h.

Материал, содержащий ОСУНТ, был обнаружен как на стенках разрядной камеры, так и на поверхности катода. При этом материал, покрывающий стенки камеры, имел слоистую тканеподобную структуру с пористостью на уровне 90%, легко отделялся от стенок и сохранял стабильность при легком механическом воздействии. Скорость роста этого слоя имела порядок 0.1 mm/h. Этот материал нарезался на образцы площадью около 50 mm² и толщиной 0.5 mm и подвергался исследованиям с помощью КР спектрометра, ТЕМ и термогравиметрического анализатора. Кроме того, образец подвергался очистке с помощью кислотной обработки.

ТГА образцов производилась по методике, описанной в [11]. Образец тканеподобного материала массой 100–200 mg вводился в цилиндрический сосуд диаметром 15 и высотой 15 mm, где подвергался нагреву в атмосфере воздуха с скоростью 5 K/min в диапазоне температур от 300 до 900 K. Во избежание воспламенения образца подача воздуха осуществлялась малыми фиксированными дозами (0.5 cm³/s). Масса образца контролировалась с точностью 10 mg.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведен спектр КР неочищенного образца, полученный при использовании Ag⁺ лазера ($\lambda = 0.5145 \mu\text{m}$). Во избежание нежелательного нагрева

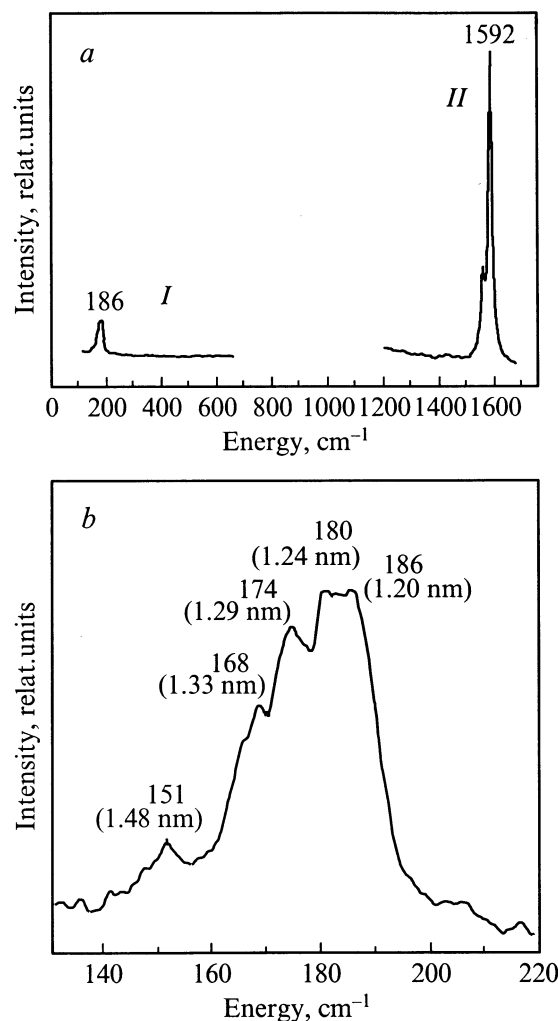


Рис. 1. Спектры КР жгутов ОСУНТ, полученных с помощью катализатора на основе Ni/Cr: *a* — полный спектр, *b* — увеличенная часть спектра, относящаяся к радиальным дышащим модам. *I* — радиальные дышащие моды, *II* — тангенциальные моды. На спектре показаны значения диаметра нанотрубок (nm), соответствующие величине сдвига линии КР (cm⁻¹).

образца интенсивность лазерного излучения поддерживалась на низком уровне. Спектр КР содержит две группы линий, указывающих на присутствие ОСУНТ с распределением диаметров в диапазоне 1.2–1.5 nm, с максимумом распределения 1.24 nm. Первая группа, включающая линии 1590, 1566 и 1551 cm⁻¹, относятся к тангенциальным модам, присущим ОСУНТ [12]. Вторая группа линий расположена в окрестности частоты 180 cm⁻¹ и относится к радиальным дышащим модам, частоты которых обратно пропорциональны диаметру ОСУНТ [13]. Эта часть спектра показана в увеличенном виде на рис. 1, *b*, где указаны значения диаметров ОСУНТ, соответствующие особенностям спектра.

На рис. 2 показано ТЕМ изображение неочищенного образца. Как видно, ОСУНТ соединены в протяженные жгуты диаметром порядка 10 nm, состоящие из несколь-

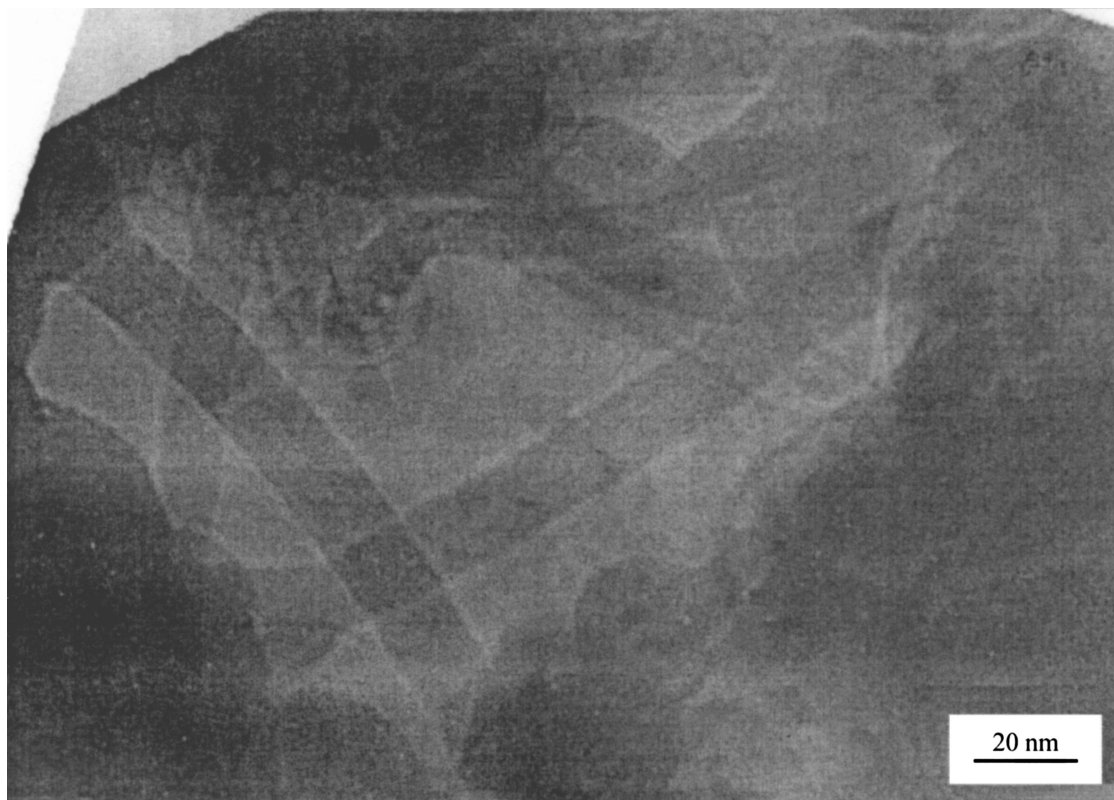


Рис. 2. Полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа изображение образца, содержащего жгуты ОСУНТ.

ких десятков нанотрубок. Помимо жгутов, наблюдается множество частиц углерода и аморфного графита.

На рис. 3 показаны типичные результаты ТГА. Как видно, термическая обработка образца до 600 К приводит к потере примерно 40% его массы. Как следует из результатов КР спектроскопии, это не приводит к разрушению нанотрубок. Однако дальнейшее повышение температуры сопровождается термическим разрушением ОСУНТ, так что полная потеря массы образца при нагреве до 900 К достигает 90%.

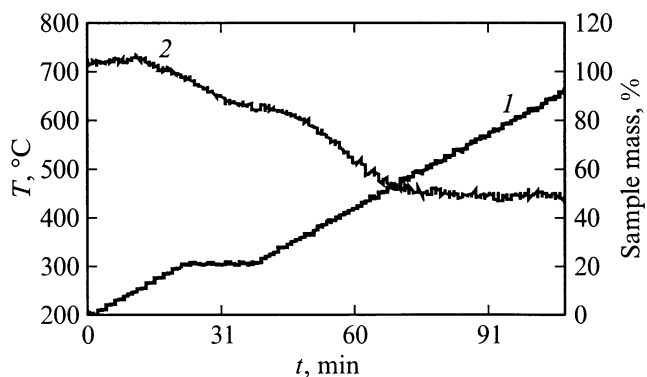


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образца материала, содержащего ОСУНТ. 1 — температура, 2 — масса образца. Скорость роста температуры — 5 K/min, скорость подачи воздуха — 0.5 cm³/s.

Как следует из приведенных выше результатов измерений, нанотрубки, полученные с использованием в качестве катализатора Ni/Cr фольги, не отличаются заметно от ОСУНТ, полученных с помощью катализаторов на основе других металлов. Однако использование "сэндвичевой" структуры анода с катализатором в виде тонкой фольги дает неоспоримые технологические преимущества. Это позволяет, в частности, избежать сложных в технологическом отношении процедур высверливания тонкого глубокого отверстия в графитовом стержне, а также запрессовывания порошка в отверстие, которые часто приводят к разрушению стержня. Наряду с этим такая конфигурация способствует более полному использованию анодных стержней, что приводит к увеличению производительности синтеза ОСУНТ.

Список литературы

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London (1998).
- [2] А.В. Елецкий. УФН **167**, 945 (1997).
- [3] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley. Science **275**, 1922 (1977).
- [4] W.A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte. Science **270**, 1179 (1975).
- [5] A.C. Dillon, K.M. Lones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben. Nature (London) **386**, 377 (1977).

- [6] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, R.C. Haddon. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1 329 (1999).
- [7] E. Anglaret, J.L. Sauvajol, S. Rols, C. Journet, T. Guillard, L. Alvarez, E. Muñoz, A.M. Benito, W.K. Maser, M.T. Martinez, G.F. de las Fuente, D. Laplaze, P. Bernier. In: *Electronic Properties of Novel Materials — Progress in Molecular Nanostructures* / Ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. AIP Conference Proceedings. Vol. 442 (1998). P. 116.
- [8] H. Katsuura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. *Synth. Met.* **103**, 2 555 (1999).
- [9] B. Liu, T. Wädberg, E. Olsson, R. Yang, H. Li, S. Zhang, H. Yang, G. Zou, B. Sundqvist. *Chem. Phys. Lett.* **30**, 365 (2000).
- [10] V.N. Bezmelnitsyn, A.V. Eletsii, R. Taylor, N.G. Shepetov. *Journal Chemical Society, Perkin Transactions* **2**, 2, 683 (1997).
- [11] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijina. *Solid State Commun.* **112**, 35 (1999).
- [12] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus *Science* **275**, 187 (1997).
- [13] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B58**, 4 145 (1998).