

01;02;06

## Получение углеродных нанотрубок в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© Н.И. Алексеев,<sup>1</sup> С.Г. Изотова,<sup>2</sup> Ю.Г. Осипов,<sup>3</sup> С.В. Половцев,<sup>3</sup> К.Н. Семенов,<sup>4</sup>  
А.К. Сироткин,<sup>5</sup> Н.А. Чарыков,<sup>1</sup> С.А. Керножицкая<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский технологический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский научный центр „Прикладная химия“,  
197198 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199164 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Институт гриппа РАМН,  
Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aleks@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 22 июня 2005 г.)

Впервые получены углеродные нанотрубки в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исходными компонентами для проведения синтеза были носители углерода (сода, известняк, фторопласт) и восстановители (магний, литий, натрий) с добавлением никелевого или железного катализатора. Морфология нанотрубок схожа с выращенными химическими методами: прямые многостенные без явных следов катализатора, изогнутые нанотрубки, заполненные катализатором по всей длине, а также углеродные нановолокна. Содержание нанотрубок достигает 2–4 mass.% полученного продукта.

PACS: 61.46.Fg

Углеродные нанотрубки (УНТ), выделившиеся как самостоятельный научный объект в 1991 г. [1,2], интенсивно исследуются в связи с широкой возможностью их использования. Основными и наиболее изученными методами синтеза УНТ является дуговой, описанный в [3], и выращивание УНТ на каталитически обработанной подложке, формируемой в выбранном заранее месте (CVD-метод [4,5]), или на катализаторе, возникающем в газовой фазе (метод HiPCO [6]).

Общим для обоих методов является последовательное восстановление углерода из углеродсодержащего носителя на частице катализатора и его трансформация в твердую кристаллическую фазу с помощью того же катализатора. Частица катализатора в процессе насыщается и пересыщается углеродом, являясь, по сути, определителем формы кристаллической фазы углерода.

В некаталитических методах синтеза УНТ (например, УНТ катодного депозита в дуге с чисто графитовым анодом) подобным определителем (матрицей) являются, по некоторым предположениям, фуллереновые молекулы, сформировавшиеся в пространстве камеры и оседающие затем на поверхность горячего катода при температуре около 2500°С [7,8].

Наличие каталитической наночастицы, или фуллереновой молекулы, не является, однако, необходимым условием синтеза УНТ. В лабораторных вариантах электролитического синтеза УНТ из расплавов солей [9,10] отсутствуют фуллерены и традиционные катализаторы. Однако, как показано в [11], в условиях электролиза

роль специфической матрицы, в которой формируются зародыши нанотрубок, могут играть атомы щелочного металла, эффективно скручивающие открытые трубчатые структуры из графеновых фрагментов. Суть изложенного в [11] механизма состоит в следующем. При взаимодействии атомов щелочного металла и галогена с фрагментами графеновой плоскости атомы металла перемещаются на кромку фрагмента, а атомы галогена остаются в месте их первоначального присоединения. При взаимодействии графеновых фрагментов образуется „сэндвичконструкция“ — два фрагмента, соединенные между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Если фрагменты „обременены“ достаточным количеством атомов щелочного металла, данная конструкция естественным образом закручивается в структуру типа нанотрубки с открытыми кромками. Достаточно лишь однократно сблизить соседние кромки на критическое расстояние, и сцепление противоположных кромок происходит уже естественным путем — как достижение энергетически более выгодной конфигурации.

Возможно, подобный механизм лежит и в основе недавно описанного синтеза УНТ из твердофазного CO<sub>2</sub> и лития при высоком давлении [12]. Выход УНТ при этом весьма велик (до 70% углерода трансформируется в нанотрубки), однако сложность реализации метода резко ограничивает его практическую ценность).

Иным путем использования щелочного металла в качестве восстановителя углерода (и одновременно определителя типа его твердофазной структуры — на-

нотрубочной или какой-либо другой) является самораспространяющийся высокотемпературный синтез — СВС [13]. Под реакцией СВС понимается обычно реакция, вызываемая локальным во времени и пространстве тепловым импульсом, который распространяется затем за счет сильного тепловыделения и теплопередачи от горячих слоев к холодным. Метод СВС широко используется для синтеза самых разнообразных материалов, в том числе и неуглеродных наноматериалов [14], однако для синтеза УНТ, насколько нам известно, ранее не применялся.

Исходные продукты для проведения реакций СВС с целью синтеза УНТ должны браться таким образом, чтобы один из них был носителем углерода, а другой — его эффективным восстановителем. Нами исследовались реакции, реализуемые в твердофазном варианте СВС, например (указаны только основные продукты, согласно данным фазового анализа):



Особенное внимание было сосредоточено на реакциях (1) и (3). В реакции (1) используется порошкообразная смесь лития и фторопласта-4. Данный выбор реагентов изначально был продиктован явным сходством промежуточных продуктов, которые получают в ходе реакции, с продуктами, присутствующими при электролизе расплава ряда солей [5,6], когда нанотрубки действительно образуются. В самом деле, в ходе электролитической диссоциации расплава хлоридов в ванне с графитовыми электродами образуется значительное количество ионов хлора (в общем случае — галогена), ионов щелочного металла, и углерода — продукта разрушения графитового анода. В ходе реакции (1) промежуточными продуктами также должны быть атомы галогена, лития и углерода.

Разумеется, каждый из компонентов реакции (1) является весьма дорогостоящим реагентом, в особенности — порошкообразный литий. Замена лития на магний в (1), т.е. реакция (5), неприемлема с практической точки зрения, т.к. взрывоопасность смеси резко возрастает. Исходные реагенты в (3) гораздо дешевле, нежели в (1), однако эффективность щелочноземельного металла (магния) для запуска механизма образования УНТ (в отличие от случая лития) была заранее не очевидна. Столь же дешевы и исходные продукты реакции (4), однако выход углерода оказывается в этом случае существенно ниже. Это и определило выбор реакций (1) и (3).

## 1. Эксперимент

Схема эксперимента вполне традиционна для проведения твердофазного СВС (рис. 1). Подпрессованная шихта 1 из смешанных между собой порошков (реагентов) помещалась внутри стакана 2 из нержавеющей стали. Порошки смешивались в шаровой мельнице и прессовались в виде таблетки при усилии до  $3t$ . Сам стакан размещался, в свою очередь, внутри реактора 3 из нержавеющей стали большего диаметра, предусматривающего создание необходимого вакуума или газовой среды. В описанных ниже экспериментах диаметр стакана составлял 60, высота — 80, диаметр СВС-реактора из нержавеющей стали — около 300 мм.

До проведения реакции СВС-реактор откачивался форвакуумным насосом до давления порядка  $10^{-2}$  Атм. Запуск реакции осуществлялся подачей напряжения на тонкую нихромовую спираль 4, находящуюся в контакте с порошкообразной смесью реагентов либо с небольшим воспламенителем 5, обеспечивающим первоначальное выделение тепла (например, фторопласт-литий). В смеси литий-фторопласт никакой воспламенитель, разумеется, не требовался. На рис. 1 6 — электроды, 7 — изолирующие прокладки.

### 1.1. СВС в смеси фторопласт-литий

Эксперименты с данной смесью проводились в трех существенно различных средах: на воздухе, в инертном газе (аргоне) при давлении 1 Атм и в вакууме. Во всех

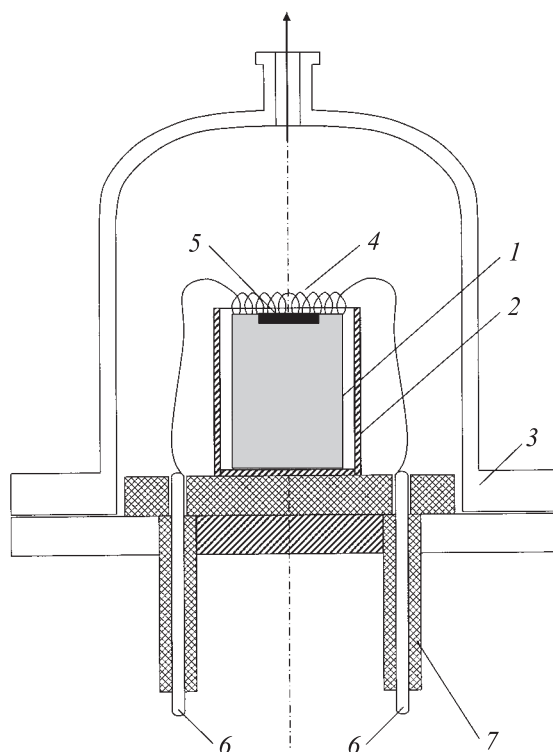
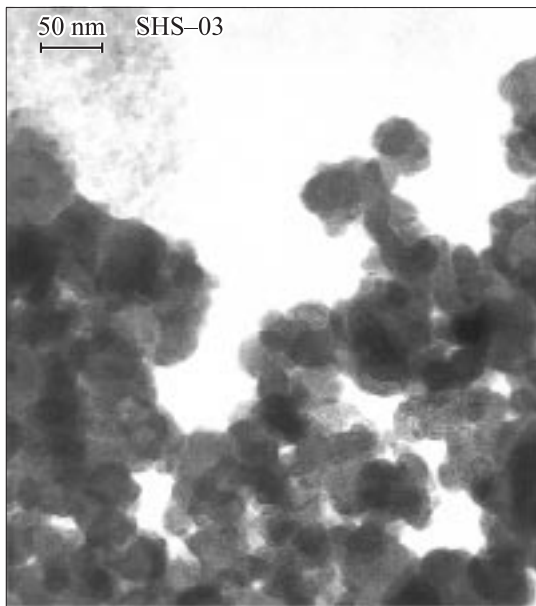
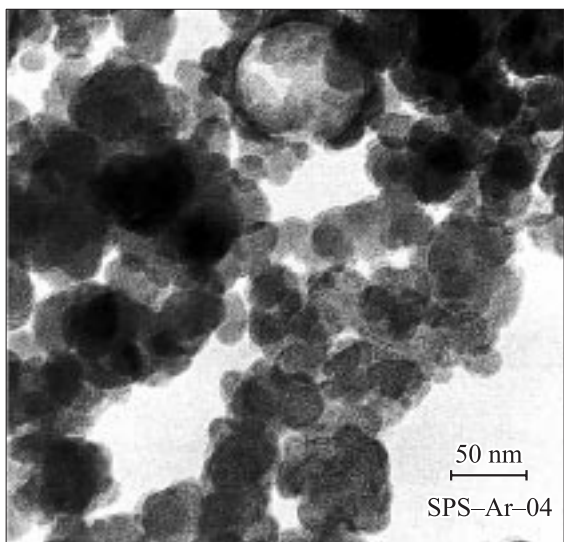


Рис. 1. Схема лабораторного реактора для проведения реакции СВС-синтеза.



**Рис. 2.** „ТЕМ“-фотография порошка, полученного при СВС в системе фторопласт–литий.



**Рис. 3.** „ТЕМ“ продукт СВС-реакции в системе фторопласт–литий, в увеличенном масштабе.

случаях в отсутствие металлического катализатора наблюдалась следующая картина: происходило самопроизвольное разделение компонент — углерод с крайне небольшой примесью фторида лития оседал на стенках и крышке камеры реактора, а порошкообразный солевой депозит оставался на дне стакана. Визуальное время реакции составляло около 1 с.

Электронная фотография структуры углеродной компоненты приведена на рис. 2, в увеличенном масштабе — на рис. 3. Полученные образцы анализировались с помощью просвечивающего электронного микроско-

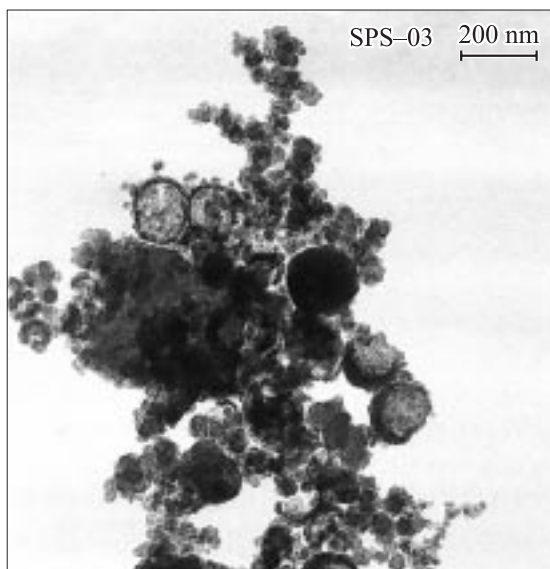
па TEM-100S (JEOL) при увеличении 10 000–100 000, после ультразвукового диспергирования в толуоле. Видно, что кластеры углерода с характерным размером 20–40 нм имеют явно выраженную сфероидальную структуру. Такая структура в целом характерна для технической сажи с малым содержанием водорода [7]. Наноструктур, подобных луковичным, не наблюдалось.

При добавлении металлического катализатора (монооксида никеля NiO, откуда в ходе реакции СВС восстанавливается никель, в количестве 10% от суммарной массы реагентов) большая часть углерода по-прежнему оседала на стенках камеры. Структура сажи менялась незначительно. Структура углеродного материала в составе твердого депозита — фторида лития, оседающего на дне стакана, не исследовалась, т. е. количество углерода там в любом случае ничтожно, и его весьма трудно выделить.

## 1.2. Эксперимент в смеси сода–магний

Эксперимент проводился по описанной выше схеме, за исключением того что для поджига смеси (10 г) использовался 0.5 г воспламенителя — порошкообразной смеси Mg–C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.

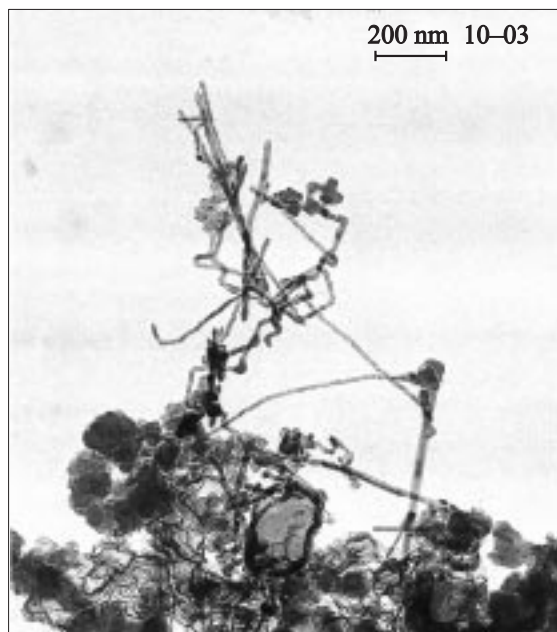
В отличие от случая фторопласт–литий, углеродный материал, смешанный с другими продуктами реакции (3), оставался на дне стакана. Материал промывался водой с целью удаления натрия и обрабатывался затем азотной кислотой в течение 3 ч в режиме кипячения с целью удаления оксида магния, и снова промывался водой. Далее раствор фильтровался, а оставшийся порошок высушивался и анализировался на электронном микроскопе, как и ранее. Характерная „ТЕМ“ фотография порошка, полученного без добавления катализатора, приведена на рис. 4. Видно, что полученный материал



**Рис. 4.** „ТЕМ“ продукта СВС в системе сода–магний без добавления катализатора.



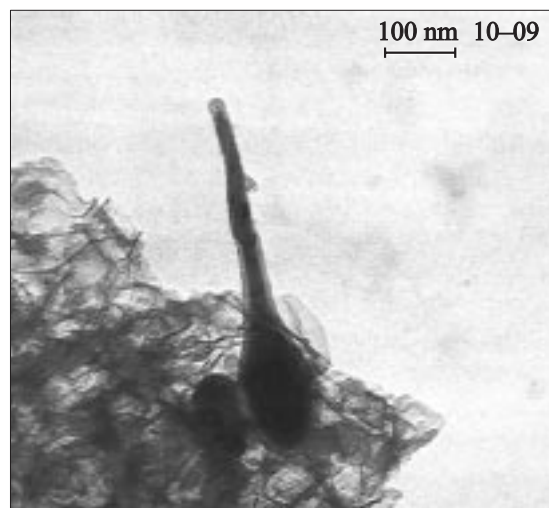
**Рис. 5.** „ТЕМ“ продукта СВС в системе сода–магний с добавлением NiO, в увеличенном масштабе.



**Рис. 6.** „ТЕМ“ продукта СВС в системе сода–магний с добавлением NiO. Нановолокна.

схож с тем, что представлен на рис. 2, 3, однако его структура более аморфна и хаотична. Добавление катализатора резко изменило ситуацию. Электронные фотографии показывают резкое уменьшение количества шарообразных углеродных кластеров и столь же заметное увеличение самых разнообразных нитевидных

структур (рис. 5). Большинство из них, как видно из фотографий в увеличенном масштабе (рис. 6), являются хаотически изогнутыми углеродными волокнами с длиной в несколько  $\mu\text{m}$ . Другие структуры представляют собой многостенные нанотрубки, частично или полностью заполненные каталитическим материалом (никелем) —



**Рис. 7.** „ТЕМ“ продукта СВС в системе сода–магний с добавлением NiO. Многостенные нанотрубки, заполненные катализатором.



**Рис. 8.** „ТЕМ“ продукта СВС в системе сода–магний с добавлением NiO. Многостенные нанотрубки без явных следов катализатора.

рис. 7. Вместе с тем встречаются и многостенные нанотрубки, полностью свободные от следов каталитического металла (рис. 8). Интересно, что такие нанотрубки всегда прямые, в то время как нанотрубки, заполненные металлом, как правило, изогнутые.

В последнем эксперименте масса чистого никеля в составе NiO составляла 10% от массы смеси магния и соды. Оптимизация по количеству и типу катализатора и количеству добавляемого углерода (например, в форме измельченного катодного депозита или графитовой пудры) не проводилась. Это исследование будет предметом отдельного сообщения.

## 2. Обсуждение результатов

Несмотря на кажущуюся схожесть промежуточных продуктов реакции СВС с продуктами электролитической ванны расплава щелочных металлов (атомы или ионы щелочного металла), результаты оказываются существенно иными. Прежде всего, в отсутствие катализатора углеродных нанотрубок в продуктах СВС не наблюдается. Одной из возможных причин этого является отсутствие готовых зародышей нанотрубок в механизме, описанном в [11], — фрагментов графеновых плоскостей. Поэтому был проведен дополнительный эксперимент по СВС в смеси литий-фторопласт с добавлением небольшого количества измельченного катодного депозита (фракция 50–100 мкм) — попутного продукта получения фуллереносодержащей сажи и одновременно углеродных нанотрубок [3]. Основной компонентой депозита является перекристаллизованный графит, а измельченного депозита — графеновые фрагменты. Однако изменения характера восстановленного в ходе СВС углерода зафиксировано не было. Наблюдавшееся небольшое количество УНТ вполне соответствовало их остаточному содержанию в депозите и было даже несколько меньше, т.е. новые нанотрубки не образовывались. Этот результат можно связать, с одной стороны, с чрезвычайной быстротой реакции (для сравнения: в экспериментах по выращиванию УНТ CVD-методами характерное время роста составляет минуты), с другой — исключительно высокой температурой реакции. Проанализируем оба этих фактора. Визуально температуру в области реакции можно оценить из сопоставления с температурой реакции (3), которая оценивается снизу температурой плавления магния — около 1600°C. Вспышка свечения в СВС в системе фторопласт-литий была гораздо ярче, и температуру в области реакции можно оценить на уровне около 2000°C. Эта температура, очевидно, приводит к сгоранию УНТ на воздухе, но не должна приводить к их разрушению в атмосфере аргона или в вакууме, где нанотрубок также не наблюдалось. Поэтому кинетический фактор более существен. Теплота реакции (1) составляет около 16 eV. Даже в предположении, что лишь 10% этой энергии идет на кинетическую энергию

разлета осколков, время пролета атомов углерода через горячую зону синтеза не превышает  $10^{-5}$  s. Этого недостаточно для реализации механизма сборки, описанного в [11], тем более что по мере разлета концентрация атомарного лития быстро падает. Присутствие катализатора или измельченного депозита ничего не меняет в этой картине — катализатор просто не успевает сработать.

В случае реакции (3) ситуация иная — разлета осколков, как в случае (1), не наблюдается. Присутствие атомарного натрия среди продуктов реакции может запустить специфический механизм роста, показанный в [11], однако для этого не хватает: в отсутствие измельченного депозита — готовых строительных блоков, способных быть зародышами нанотрубок, и времени для их формирования; в присутствии измельченного депозита — достаточно количества атомов натрия, обеспечивающих специфические свойства взаимодействующих между собой графеновых фрагментов.

При наличии катализатора (оксида никеля) реализуется обычный механизм CVD-метода выращивания нанотрубок: никель восстанавливается, разогревается до температуры порядка 1600–1800°C и плавится. Нанокпельки никеля успевают пересыщаться углеродом и дают рост нанотрубкам и нановолокнам.

## Выводы

1. В ходе работ впервые получены углеродные нанотрубки в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исходными компонентами для осуществления синтеза были недорогие материалы: в одном случае сода и магний, во втором — известняк и магний с добавлением никелевого или железного катализатора. Нанотрубки имеют весьма разнообразную морфологию, схожую с морфологией нанотрубок в CVD-процессах: прямые многостенные нанотрубки без явных следов катализатора, изогнутые нанотрубки, заполненные катализатором по всей длине, а также углеродные нановолокна. Содержание нанотрубок достигает 2–4 mass.% при добавлении примерно 10 mass.% катализатора. Поиск режимов, обеспечивающих оптимальный выход нанотрубок, продолжается.

2. СВС в системе фторопласт-литий при атмосферном давлении приводит к появлению шаровидного кластерного углерода вне зависимости от добавления катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой научно-технической программы „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 гг.“ (Государственный контракт № 02.467.11.7005 от 25 мая 2005 г.).

## Список литературы

- [1] *Iijima S.* // Nature. 1991. Vol. 354. P. 56–59.
- [2] *Iijima S., Ishihashi T., Ando Y.* // Nature. 1992. Vol. 356. P. 776–780.
- [3] *Ebbesen T.W., Ajayan P.M.* // Nature. 1992. Vol. 358. P. 220–223.
- [4] *Cassell A., Franklin N., Chan E.* et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 7975–7976.
- [5] *Fan S., Chapline M., Franklin N.* et al. // Science. 1999. Vol. 283. P. 512–515.
- [6] *Dai H., Rinzler A.G., Nicolaev P.* et al. // Chem. Phys. Letters. 1996. Vol. 262. P. 161–166.
- [7] *Harris P.J.* Carbon Nanotubes and related Structures. Cambridge Univ. Press. 1999. 316 p. (*Харрис П.* Углеродные наноматериалы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.)
- [8] *Harris P.J., Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. Vol. 90. P. 2799–2803.
- [9] *Chen G.Z., Fan X., Luget A.* et al. // J. Electroanalyt. Chemistry. 1998. Vol. 446. P. 1–6.
- [10] *Bai J.B., Hamon A.L., Marraud A.* et al. // Chem. Phys. Letters. 2002. Vol. 365. P. 184–188.
- [11] *Алексеев Н.И., Половцев С.В., Чарыков Н.А.* // ЖТФ, в печати.
- [12] *Lou Z., Chen Q., Wang W., Zhang Y.* // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 3063–3074.
- [13] *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. 20 лет поисков и находок. Черногловка. 1989. 56 с.
- [14] *Сычев А.Е., Мержанов А.Г.* // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 157–170.