

Влияние добавок никеля в кобальтовый катализатор на синтез УНТ пиролизом паров этанола

Д.А. Кулагин, В.Э. Чувашов

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
г. Пермь, Россия*

Объектом исследования в данной работе являются углеродные нанотрубки, полученные методом химического осаждения из газовой фазы этанола на установке CVDompa с использованием бинарного состава катализатора никель-кобальт. Методами дифференциального термического анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии изучено влияние содержания оксида никеля в кобальтовом катализаторе на синтез углеродных структур. Установлено, что оптимальным является введение NiO в кобальтовый катализатор в количестве 5 масс.%, что обеспечивает получение нанотрубного материала с высоким выходом с меньшей степенью дефектности. Дальнейшее увеличение содержания оксида никеля оказывает негативное влияние на характеристики УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, химическое осаждение из газовой фазы, катализатор, нитрат кобальта, нитрат никеля.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это новые материалы, полученные в 90-х годах прошлого XX века, представляющие собой свернутые в трубки гексагональные графитовые плоскости (графены). Углеродные нанотрубки обладают комплексом специфических свойств: высокой прочностью, упругостью при изгибе, способностью к автоэлектронной эмиссии, способностью поглощать жидкие или газообразные вещества и другие [6].

Наиболее распространенным коммерческим методом синтеза углеродных нанотрубок является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Метод каталитического пиролиза основан на том, что газообразный источник углерода разлагается на катализаторе (наибольшей активностью в данном процессе обладают железо, кобальт, никель и молибден) на углерод, который адсорбируется и растворяется в катализаторе, и другие продукты реакции. Процесс роста углеродных нанотрубок и их характеристики напрямую зависят от следующих параметров: состав углеродосодержащего газа, тип подложки, природа и размер частиц катализатора, длительность процесса, температура и давление в камере [1,2,4].

Первыми использовать пары этанола для каталитического пиролиза начали японские исследователи, применяя в качестве катализатора систему Fe-Co они получили однослойные нанотрубки высокого качества, не содержащие практически аморфного углерода, многослойных нанотрубок и других углеродных примесей [4]. Особенность процесса состоит в том, что при

пиролизе паров этанола образуются ОН-радикалы, обладающие повышенной реакционной способностью по отношению к дефектному углероду.

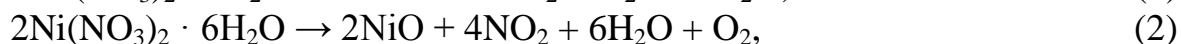
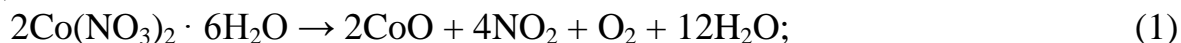
В работе [1] авторы исследовали эффективность различных катализаторов на основе Co, Fe, Mo, Ni при синтезе однослойных углеродных нанотрубок из паров этанола. В ходе проведенных исследований было установлено, что чистые никель и кобальт проявляют высокую каталитическую активность, железо имеет слабые каталитические свойства, а молибден не работает как катализатор совсем. По данным [7] несмотря на то, что Ni, Co, Fe принадлежат к одной группе металлов, их поведение в процессе каталитического пиролиза паров этанола существенно различается. Так по сравнению с железным и кобальтовым катализаторами наибольшей каталитической активностью обладает никель, обеспечивая очень высокий выход продукта при более широком температурном диапазоне.

При нахождении оптимальных условий синтеза однослойных УНТ пиролизом паров этанола в работе [2] было установлено, что лучшим из катализаторов Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd является молибден-кобальт.

Таким образом, при условии правильного выбора комбинации нескольких металлов катализаторов, возможно добиться повышения каталитической активности, следовательно, интенсификации процесса роста углеродных нанотрубок. Так авторами [5] было показано, что добавление в никельсодержащий в качестве промотора оксида иттрия оказывает влияние не только на выход УНТ, но и на их характеристики.

Данная работа проводилась с целью изучения влияния введения в кобальтовый катализатор в качестве сокатализатора оксида никеля на синтез УНТ методом пиролиза паров этанола.

В своих исследованиях для получения катализатора применяли нитраты кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, количество которых определяли по реакциям:



так, чтобы после их разложения при нагреве общее содержание катализатора составляло 15 масс.% от массы носителя. Содержание оксида никеля в катализаторе варьировали от 5 до 30 масс.%. В качестве порошка носителя был выбран Al_2O_3 марки М0,3 пневмоциркуляционного измельчения. Рассчитанное количество исходных солей растворяли в этиловом спирте, затем добавляли порошок оксида алюминия, и перемешивали. Полученную смесь высушивали в потоке теплого воздуха и растирали.

Синтез УНТ осуществляли на установке CVDomna (NanoDevice Technology, Россия) при температуре 650 °С методом пиролиза паров этилового спирта (96%) при давлении 15 ~ 17 кПа с выдержкой в течение 30 мин.

Дифференциальный термический анализ углерод-содержащих продуктов синтеза проводили на дериватографе Q-1500D (MOM, Венгрия) до температуры 1000 °С в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 5 °С/мин. Характеристики нанотрубок изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре «SENTERRA» (Bruker,

Германия) при длине волны излучения 532 нм. С помощью аналитического автоэмиссионного растрового микроскопа TESCAN VEGA (Чехия) проводили изучение морфологии нанотрубного материала.

Удельный выход углерода (К) определяли термогравиметрическим методом и рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2};$$

где m_1 - масса катализатора после осаждения углерода, m_2 - масса катализатора после отжига на воздухе (1000 °С), г.

Как видно (рис. 1) введение оксида никеля в кобальт-содержащий катализатор до 10 масс.% приводит к росту удельного выхода углерода более чем в 2 раза. Однако дальнейшее увеличение содержания оксида никеля в катализаторе вызывает резкое снижение удельного выхода углерода.



Рисунок 1 – Влияние содержания оксида никеля на удельный выход углерода.

Хорошо известно, что разные формы углерода имеют различные температуры окисления. Самую низкую температуру окисления (200 – 300 °С) имеет аморфный углерод, за ним следуют однослойные УНТ (350 – 500 °С), затем многослойные УНТ (МУНТ) и графитовые частицы. Температуры окисления МУНТ изменяются от материала к материалу, но обычно находятся в диапазоне 400 – 650 °С [3]. Температура окисления углеродных нанотрубок зависит от их дефектности, т.е. с повышением дефектности УНТ температура их окисления снижается, количества слоев, наличия частиц катализатора, что во многом определяется методом синтеза нанотрубок.

На кривой ДТА для всех образцов УНТ вне зависимости от состава катализатора характерно наличие одного экзотермического пика (рис. 2). Введение оксида никеля в катализатор привело к сужению температурного интервала окисления УНТ на 35 °С, что свидетельствует о повышении однородности углеродного материала, а также к сдвигу максимума экзопика в сторону повышения температур с 515 до 530 °С.

Можно отметить, что пик экзотермического эффекта на ДТА нанотрубок, полученных на Co-Ni катализаторе, состоит из двух экзоэффектов, отвечающих

за окисление одностенных нанотрубок при 405 °С и окисление многостенных при 530 °С (рис. 2, а).

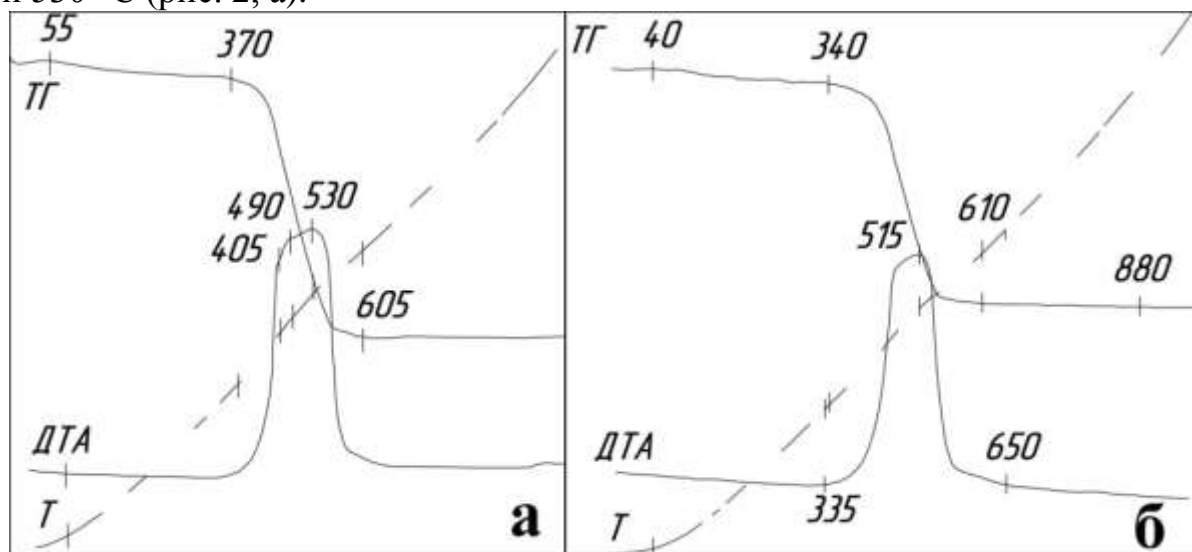


Рисунок 2 – Дериватограммы нанотрубного материала:
а - с добавкой 5 масс.% NiO , б - без добавки NiO

Рамановская спектроскопия дает информацию о чистоте и дефектах УНТ. Характерными для углеродных структур линиями являются G, D и RBM. Так G линии, обусловленные колебаниями атомами углерода в плоскости графенового слоя, лежат в диапазоне частот $1550 - 1600 \text{ см}^{-1}$. D линии, характеризующие степень нарушения симметрии идеального графитового слоя, находятся в области 1340 см^{-1} . RBM линии, обусловленные радиальными колебаниями атомов углерода в стенках нанотрубок, лежат в зоне 200 см^{-1} [3]. Присутствие и яркая выраженность этой линии является характеристическим признаком наличия в исследуемом образце однослойных углеродных нанотрубок, так как в многослойных УНТ радиальным колебаниям атомов углерода препятствуют стенки соседних нанотрубок [8].

На рисунке 3 представлены КР-спектры синтезированных УНТ с различным содержанием оксида никеля в кобальтовом катализаторе. Также было определено отношение интенсивностей D и G линий (I_D/I_G), т.к. это отношение интенсивностей используют для оценки степени дефектности нанотрубок (табл. 1).

Как видно из КР спектров синтезированные УНТ обладают большим количеством дефектов, т.к. интенсивность D линии сопоставима или больше интенсивности G линии, что характерно для УНТ, полученных каталитическим пиролизом углеводородов.

Следует отметить, что добавка оксида никеля позволяет несколько снизить отношение интенсивностей I_D/I_G , однако дальнейшее увеличение содержания оксида никеля в катализаторе приводит к росту степени дефектности в углеродных структурах. Также введение оксида никеля до 15 мас.% приводит к смещению положения G линии в сторону меньших волновых чисел.

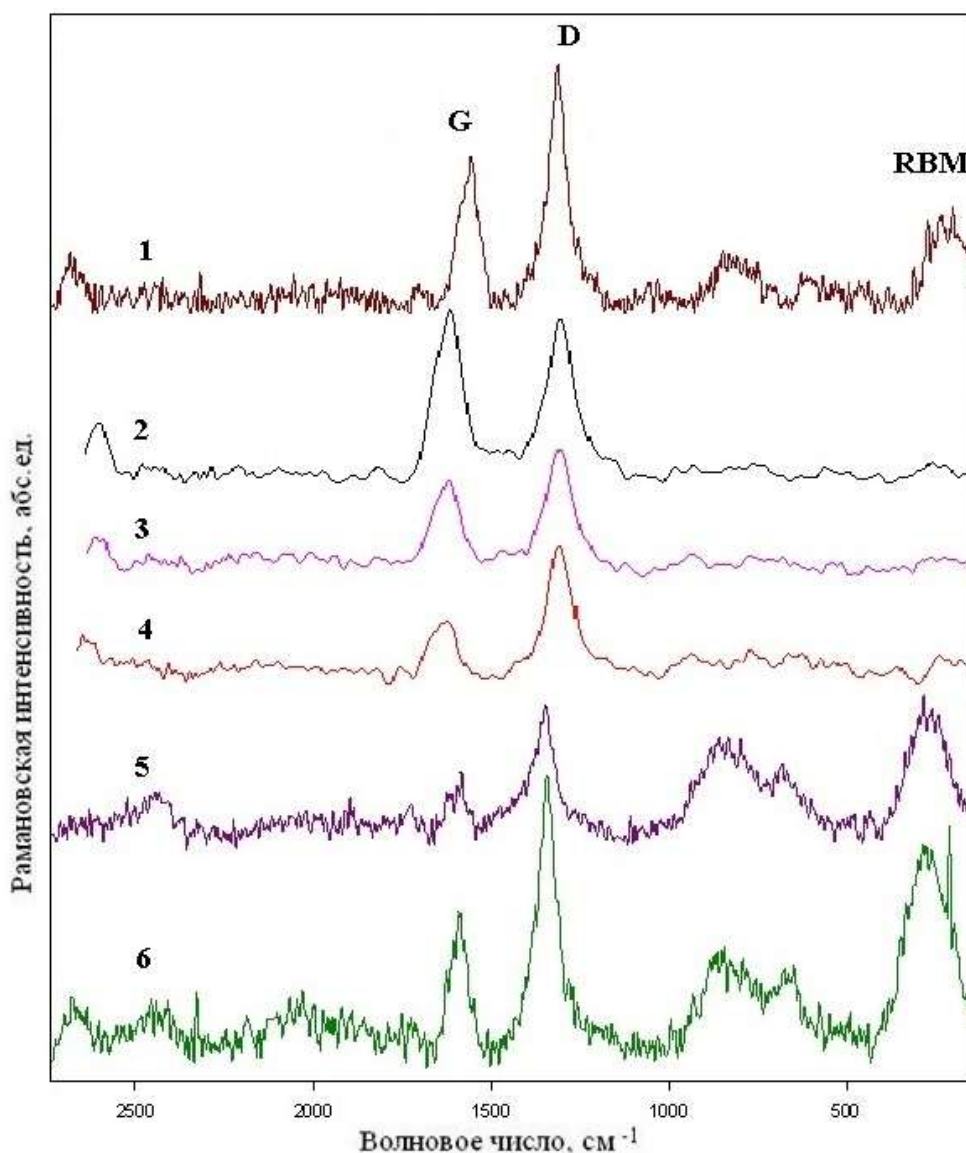


Рисунок 3 - КР-спектры синтезированных УНТ на Co-Ni катализаторе. Содержание NiO: 1 – 0 %, 2 – 5 %, 3 – 10 %, 4 – 15 %, 5 – 20 %, 6 – 30 %

Таблица 1

Характеристики КР-спектров УНТ, полученных на Co-Ni катализаторе

Содержание оксида никеля в катализаторе, %	I_D/I_G	Положение пика G, см^{-1}	Положение пика D, см^{-1}
0	1,62	1584	1346
5	0,95	1578	1343
10	1,3	1576	1344
15	2,12	1574	1342
20	1,94	1581	1345
30	1,94	1590	1343

По данным СЭМ-микроскопии средний диаметр углеродных нанотрубок составляет около 20 нм вне зависимости от состава катализатора (рис. 4). На

СЭМ изображениях также наблюдается аморфный углерод в виде хлопьевидных частиц.

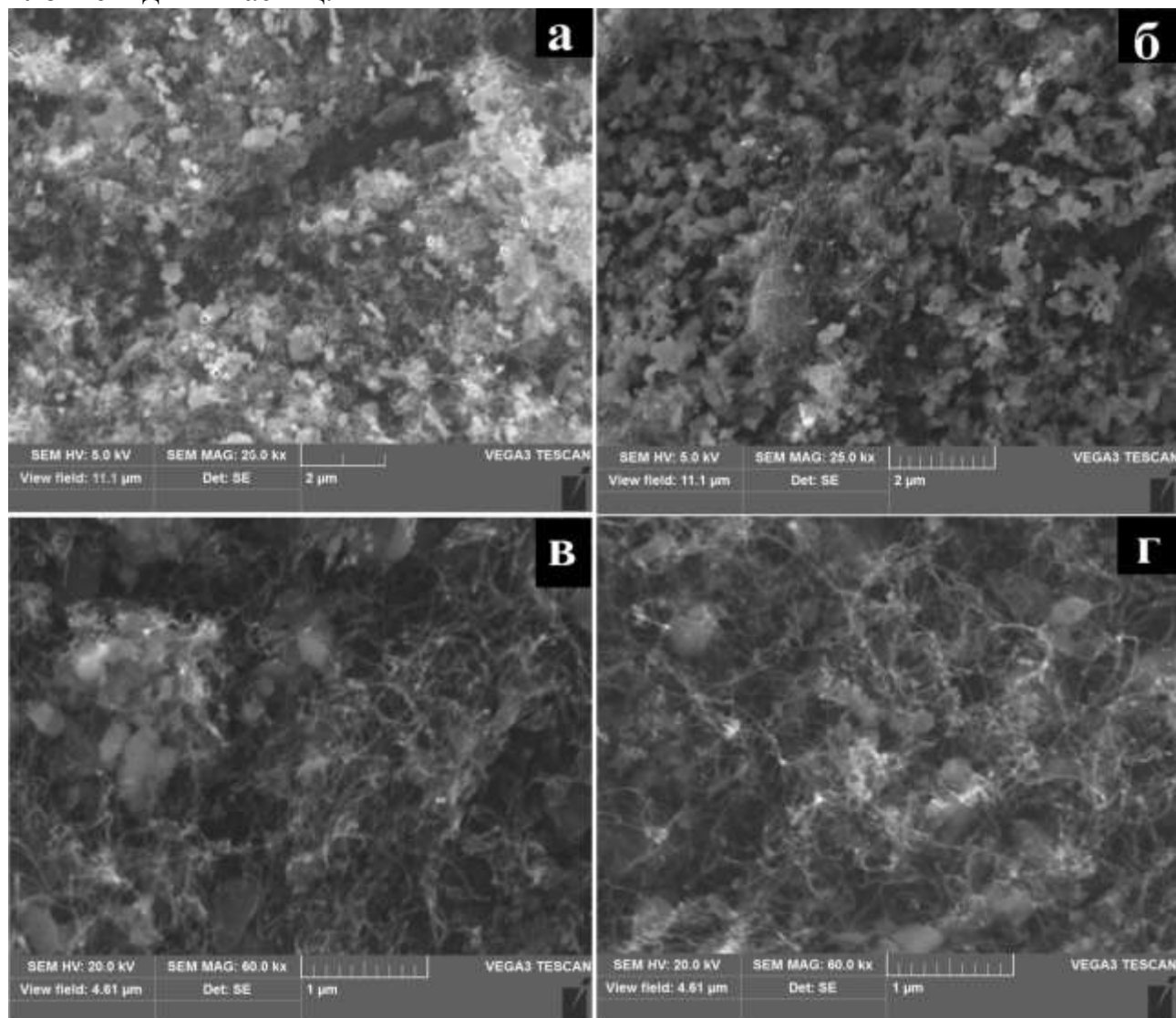


Рисунок 4 - СЭМ-изображения УНТ, полученных с катализатором, содержащим 5 масс.% NiO: а - х25000, в - х60000. Без добавления NiO: б - х25000, г - х60000

Таким образом, оптимальным является введение оксида никеля в кобальтовый катализатор в количестве 5 масс.%, что обеспечивает получение нанотрубного материала с высоким выходом с меньшей степенью дефектности. Дальнейшее увеличение содержания оксида никеля оказывает негативное влияние на характеристики УНТ.

Библиографический список.

1. A. Ansaldo [et al.]. A study of the effect of different catalysts for the efficient CVD growth of carbon nanotubes on silicon substrates // *Physica E.* – 2007. – Vol. 37. – P. 6–10.
2. Inoue Sh., Nakajima T., Kikuchi Y. Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co,Mo/Co,Rh/Pd catalysts // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 406. – P. 184–187.

3. J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, and V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // Carbon. – 2011. – Vol. 49. – no. 8. – P. 2581–2602.
4. S. Maruyama [et al.]. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 360. – P. 229–234.
5. Кульметьева В.Б., Мальцев И.А., Чувашов В.Э. Влияние состава Ni-Y катализатора на синтез углеродных нанотрубок // Вестник ПНИПУ. – 2016. – № 1.
6. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
7. Редькин А.Н., Кипин В.А., Маляревич Л.В. Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе // Неорг. материалы. 2006. Т.42, № 3. – С.284-287.
8. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 4. – С.351-373.