

Т.А. Лен¹, І.В. Овсієнко¹, Л.Ю. Мацуї¹, А.І. Брусиловець², Л.М. Капітанчук³

Дія термохімічної обробки на структурно-фазові перетворення в нановуглецевому матеріалі

¹Фізичний факультет, Київський університет ім. Тараса Шевченка, пр-т Глушкова 2, Київ, 03680, Україна,

²Хімічний факультет, Київський університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська 62а, Київ, 01033, Україна,

³Інститут електрозварювання ім. Патона НАНУ, вул. Боженка 3, Київ, 01006, Україна,

E-mail: intercalant@univ.kiev.ua

В роботі наведено результати експериментальних досліджень структури та фазового складу НВМ, що містить ВНТ, на кожному етапі обробки. Запропоновано різні схеми термохімічної обробки НВМ. Встановлено який із режимів термохімічної обробки є оптимальним для виділення ВНТ із НВМ. Показано, що при запропонованій послідовності термохімічної обробки з вихідного НВМ повністю видаляється метал-каталізатор.

Ключові слова: нановуглецевий матеріал, вуглецеві нанотрубки, термохімічна обробка.

Стаття поступила до редакції 25.05.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Нановуглецеві матеріали (НВМ), що містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), викликають величезний інтерес зі сторони вчених різних напрямків. Такий інтерес визваний унікальними фізико-хімічними властивостями цих матеріалів [1]. ВНТ розглядаються як один з основних, перспективних матеріалів для нанотехнологій [2], що вимагає детального знання їх структури та інших властивостей.

Як відомо, НВМ, отримані методом каталітичного розпаду газоподібної речовини містять не тільки ВНТ. Тому іншим важливим питанням є очищення НВМ і виділення ВНТ [3,4].

Метою даної роботи було експериментально дослідити зміни структурно-фазового складу НВМ, що містить ВНТ, під дією температурної та хімічної обробки на кожному етапі обробки НВМ.

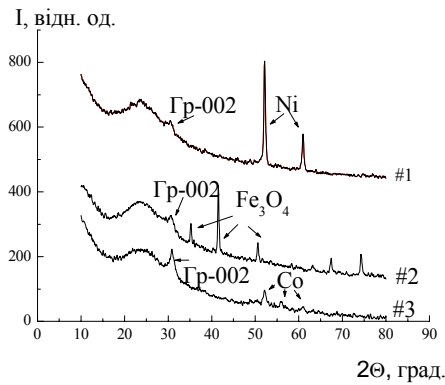
І. Методика приготування зразків

В роботі досліджувався НВМ, отриманий методом низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю СО в каталітичному процесі так званої реакції Бела-Будуара: $2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{C}$. Суміш СО з воднем (1:8) пропускала над підкладкою, на яку нанесені дисперсні оксиди металу-каталізатору: нікелю (зразок #1), заліза (зразок #2), або кобальту (зразок #3), які в процесі реакції відновлювалися

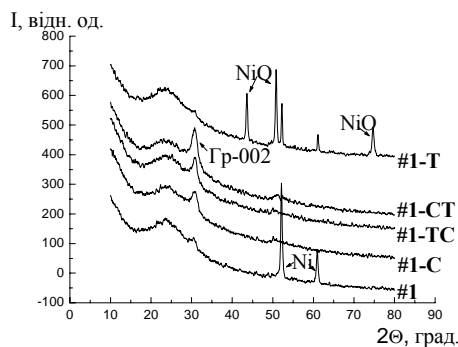
окрім заліза до чистого металу. Структурно-фазові перетворення у НВМ при термохімічній обробці досліджувалися методами рентгенівської дифракції за допомогою рентгенівського дифрактометра Дрон-4-07 (з фільтрованим випромінюванням Co K_α) та електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) JSM- 840 фірми "JEOL" (Японія).

ІІ. Експериментальні результати та їх обговорення

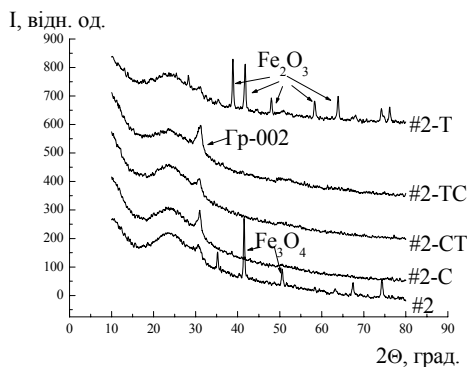
З метою встановлення структурно-фазового складу вихідних НВМ були проведені дослідження зразків методом рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії. Дифракційна картина вихідних НВМ представлена на рис. 1. Як впливає з рис. 1, на рентгенограмах всіх НВМ присутні 002-лінії, що відповідають відбиттям від графітових площин, проте, слід відмітити, що форма цих ліній для різних зразків є різною. Проведений профільний аналіз форми 002-лінії виявив, що для всіх зразків НВМ 002-лінія є подвійною. Це дозволяє зробити висновок, що для кожного зразка вуглецева компонента складається з двох фаз: впорядкованої – відстань між площинами $d_{002} = 3,39^\circ \text{A}$ (#1), $d_{002} = 3,37^\circ \text{A}$ (#2), $d_{002} = 3,36^\circ \text{A}$ (#3) та неупорядкованої – відстань між ідентично розміщеними шарами $c_0 = 7,06^\circ \text{A}$ (#1), $c_0 = 7,26^\circ \text{A}$ (#2) та $c_0 = 7,20^\circ \text{A}$ (#3). На рис. 2 наведено СЕМ-



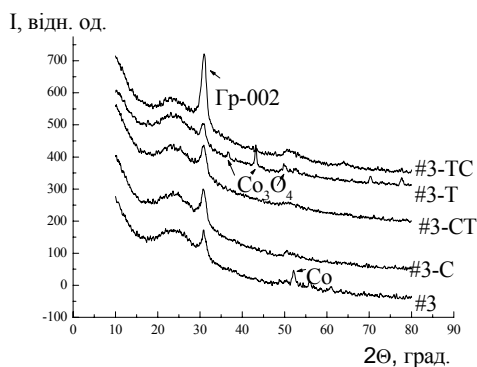
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. а) Дифрактограми вихідних НВМ, б), в), г) дифрактограми для НВМ після термохімічної обробки.

зображення вихідних НВМ. Як випливає з рисунку, структурно-фазовий склад НВМ, отриманих з використанням різних металів-каталізаторів, є різним. Зразок #1 містить багато металевих частинок розміром до 20 мкм, які вкриті частинками аморфного вуглецю; фрактальні структури із середнім розміром частинок до 500 нм; а також трубкоподібні частинки діаметром 200-300 нм і довжиною до 1 мкм. Зразок #2 являє собою суміш фрактальних структур, частинок металу розміром до 7 мкм, які вкриті частинками аморфного вуглецю, а також окремих трубчастих утворень з середнім діаметром до 500-700 нм. Зовсім інший вигляд має зразок #3. В ньому присутні трубчасті утворення різного діаметру в межах від 200 нм до 500 нм і довжиною до 5 мкм, а також спостерігаються ниткоподібні скручені у клубки утворення діаметром 50-70 нм. Такі трубчасті утворення можна розглядати як багато стінні ВНТ із великою кількістю шарів.

Таким чином, структурно-фазовий склад НВМ, отриманих методом каталітичного розпаду при однакових умовах, залежить від того, який метал використовувався як каталізатор при отриманні НВМ.

Відомо, що для виділення ВНТ із НВМ широко використовуються методи термо-хімічної обробки вихідного НВМ [5]. Проте, не дивлячись на численні роботи в цьому напрямку, залишається відкритим питання необхідної послідовності етапів проведення такої обробки в залежності від структурно-фазового складу вихідного НВМ. Для дослідження процесів, що відбуваються у НВМ при термо-хімічній обробці, і вибору оптимальних схем очистки НВМ було запропоновано декілька режимів очистки НВМ. Ці режими склалися з етапів теплової і хімічної обробки вихідного НВМ у різній послідовності: серія зразків #1-С, #2-С, #3-С (схема I) – тільки хімічна обробка – відмивання вихідних зразків НВМ у водному розчині кислот, для зразка #1-С водний розчин азотної кислоти, для зразка #2-С – розчин сірчаної кислоти, для зразка #3 – розчин соляної кислоти; серія зразків #1-Т, #2-Т, #3-Т (схема II) – тільки теплова обробка – відпал вихідних зразків в атмосфері повітря при температурі 550⁰С на протязі 30 хвилин; серія зразків #1-СТ, #2-СТ, #3-СТ (схема III) – зразки серії #1,2,3-С, відпалені за схемою II; серія зразків #1-ТС, #2-ТС, #3-ТС (схема IV) – зразки серії #1,2,3-Т, відмиті у водному розчині соляної кислоти. Для кожного зразка НВМ на кожному етапі обробки були проведені дослідження структурно-фазового складу.

На рис. 1 (б, в та г) наведено дифрактограми для всіх зразків НВМ після кожного етапу термо-хімічної обробки. Як видно з рисунку, для всіх зразків НВМ після всіх етапів обробки, крім тільки термічної обробки, лінії, що відповідають металу каталізатору, зникають. Також для кожного зразка НВМ після кожного етапу обробки змінюється форма 002-лінії графіту.

Результати профільного аналізу форми 002 графітових ліній для різних серій НВМ в процесі

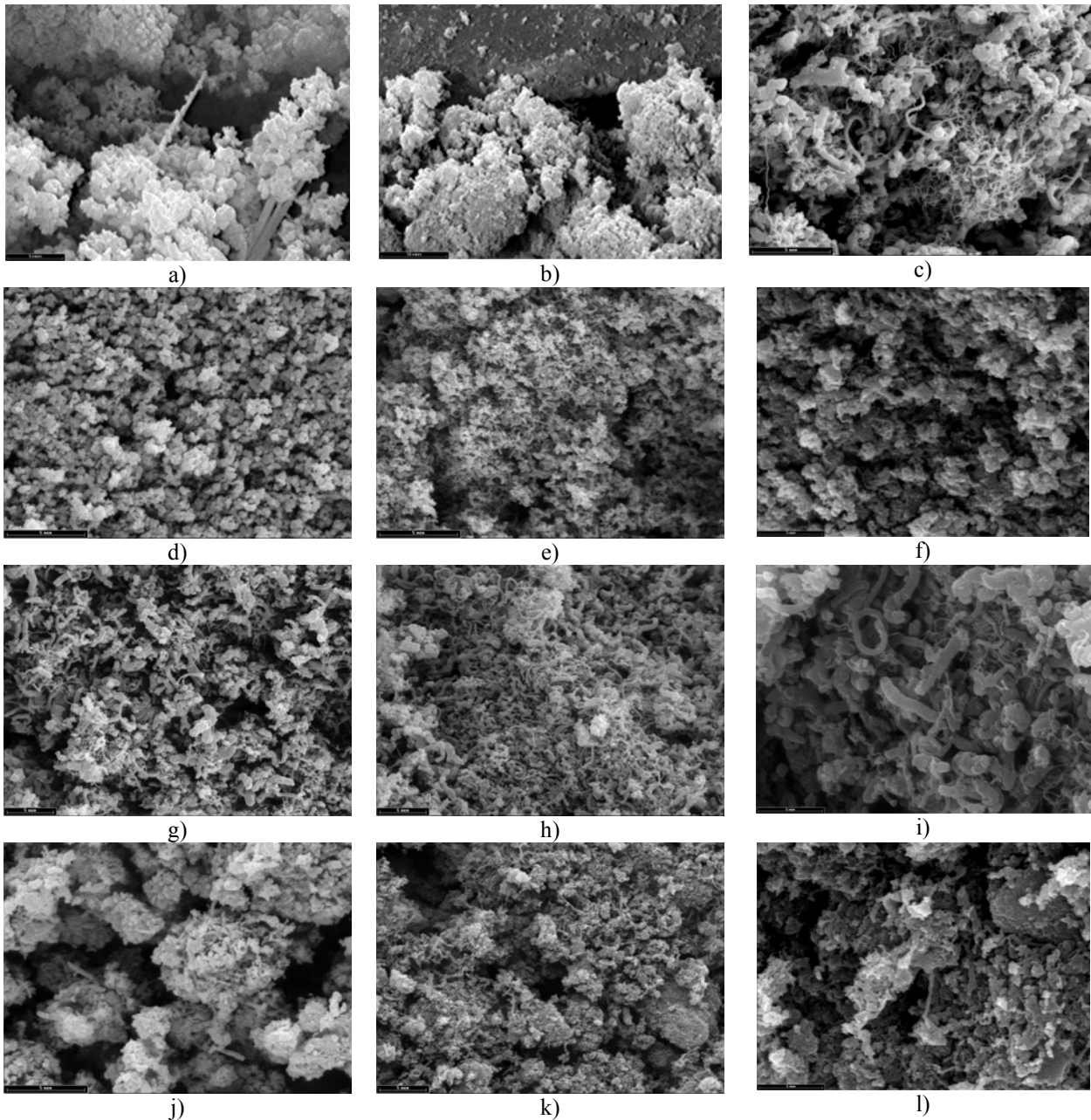


Рис. 2. а) СЕМ зображення вихідних а) НВМ #1, б) НВМ #2, с) НВМ #3, д) СЕМ зображення зразка #1-С, е) #1-СТ, ф) #1-ТС, г) #3-С, h) #3-СТ, i) #3-ТС, j) #2-С, k) 2-СТ, l) 2-ТС.

термохімічної обробки наведено в таблиці 1. Як випливає з таблиці, для всіх зразків НВМ в процесі термо-хімічної обробки крім зразків #1-Т і #2-Т 002 графітові лінії залишаються подвійними, тобто на всіх етапах термо-хімічної обробки в НВМ присутні як неупорядкована, так і упорядкована вуглецеві фази. Однак в процесі обробки змінюється як співвідношення відносних інтенсивностей ліній, що відповідають упорядкованій і неупорядкованій фазам, так і значення міжплощинних відстаней для цих фаз.

Проаналізуємо детальніше на основі даних рентгенівської дифракції та СЕМ процеси, які відбуваються у вихідному НВМ під дією термохімічної обробки.

Для зразка #1 інтенсивність ліній, що відповідають неупорядкованій та упорядкованій фазам є практично однаковою не залежно від того, чи вихідний зразок оброблявся за схемою II, або за схемою IV. Оскільки відносний вміст упорядкованої фази у вихідному зразку був незначний, то вигорання під дією термічної обробки деякої частини неупорядкованої фази не приводило до суттєвого зменшення його відносного вмісту. Початкова обробка вихідного НВМ кислотою, очевидно, приводить не тільки до видалення частинок металу-катализатору, але й до часткового вимивання частинок неупорядкованої графітової фази. При подальшому відпалі відносний вміст неупорядкованої вуглецевої фази далі зменшується,

Таблиця 1

Результати профільного аналізу форми 002 графітових ліній для різних серій НВМ в процесі термохімічної обробки. C_0 – відстань між ідентично розташованими шарами, d_{002} – міжплощинна відстань, Δh - уширення лінії (напівширина на половині висоти).

Зразок	Кут 2θ , град.	C_0 , А	$C_0/2=d_{002}$, А	Δh	Відносна інтенсивність
Серія – 1					
#1	29.38	7.06	-	1.02	S
	30.62	6.78	3.39	0.88	SS
#1-С	29.52	7.02	-	1.2	S
	30.84	6.74	3.37	1.1	М
#1-Т	30.48	6.82	3.41	1.3	SS
#1-СТ	29.48	7.04	-	2.8	S
	31.26	6.70	3.35	1.1	М
#1-ТС	29.52	7.02	-	3.0	S
	30.88	6.72	3.36	0.87	S
Серія – 2					
#2	27.79	7.26	-	3.3	S
	30.76	6.76	3.38	0.93	S
#2-С	30.29	6.84	3.42	0.91	S
	30.99	7.70	3.35	0.34	М
#2-Т	30.79	6.75	3.375	1.21	S
#2-СТ	29.76	6.96	3.48	1.25	SS
	30.86	6.72	3.36	0.66	S
#2-ТС	29.96	6.82	3.46	2.1	S
	31.10	6.68	3.34	0.89	М
Серія – 3					
#3	28.09	7.20	-	3.8	SS
	30.92	6.72	3.36	0.76	S
#3-С	29.70	6.98	3.49	3.61	S
	30.92	6.72	3.36	0.93	S
#3-Т	30.43	6.82	3.41	2.03	S
	30.84	6.74	3.37	0.79	S
#3-СТ	29.41	6.86	3.43	1.43	S
	30.84	6.74	3.37	0.91	М
#3-ТС	30.63	6.78	3.39	1.68	S
	31.04	6.70	3.35	0.78	М

що приводить до зростання відносної інтенсивності лінії, яка відповідає впорядкованій фазі. Це корелює з даними СЕМ (рис. 2). На СЕМ-зображеннях #1-С та #1-ТС як і на СЕМ-зображенні #1 спостерігається значна кількість фрактальних структур і повна відсутність впорядкованої графітової фази. Тільки для зразка #1-СТ спостерігаються на фоні значної кількості фрактальних структур окремі трубкоподібні утворення діаметром ~ 70 нм.

Інша пропорція відносного вмісту різних графітових фаз спостерігається для #3. У вихідному НВМ відносний вміст впорядкованої фази ($d_{002}=3,36^\circ\text{А}$) був суттєво більшим, ніж вміст неупорядкованої фази ($C_0=7,20^\circ\text{А}$). Після початкового високотемпературного відпалу в цьому матеріалі (#3-Т) за даними рентгенівської дифракції ідентифікуються дві вуглецеві фази з $d_{002}=3,41^\circ\text{А}$ (слабо впорядкована фаза) та $3,37^\circ\text{А}$ (впорядкована фаза), тобто, при високотемпературному відпалі

вигорає повністю неупорядкована фаза. Після подальшої кислотної обробки (схема IV) d_{002} для впорядкованої фази складає $3,35^\circ\text{А}$, тобто, як у монокристалічному графіті. Якщо вихідний зразок оброблювався за схемою III, то значення d_{002} для слабо впорядкованої фази складало $3,43^\circ\text{А}$, а для впорядкованої фази $3,37^\circ\text{А}$. Таким чином, високотемпературний відпал, проведений після кислотної обробки, приводить до вигорання не тільки слабо впорядкованої вуглецевої фази, але й до часткової аморфізації впорядкованої графітової фази. Дійсно, як впливає з СЕМ- зображень зразків серії 3 після термо-хімічної обробки в усіх зразках спостерігається наявність впорядкованої вуглецевої фази у вигляді трубкоподібних утворень з діаметром від 200 до 500 нм, а також клубків переплутаних ниткоподібних структур з діаметром 50-70 нм, проте, на електронно-мікроскопічному зображенні зразка 3-ТС на відміну від інших зразків, не спостерігаються

частинки аморфного вуглецю.

Проміжний стан між серіями зразків #1 та #3 займають зразки серії #2. Згідно даним рентгенівської дифракції у вихідному #2 відносний вміст неупорядкованої ($C_0 = 7,26^\circ \text{Å}$) і впорядкованої ($C_0/2 = d_{002} = 3,38^\circ \text{Å}$) вуглецевих фаз є приблизно однаковим. Якщо вихідний зразок піддавався тільки хімічній обробці (#2-С), то в ньому також ідентифікувалися дві вуглецеві фази, причому d_{002} для слабо впорядкованої фази складало $3,42^\circ \text{Å}$, а для впорядкованої фази – $3,35^\circ \text{Å}$. При подальшому високотемпературному відпалі (#2-СТ) значення d_{002} для обох вуглецевих фаз дещо збільшувалися, а самі 002-лінії, що відповідають цим фазам, уширювалися. Електронно-мікроскопічні зображення зразків #2-С, #2-ТС та #2-СТ мають практично однаковий вигляд: на фоні значної кількості частинок неупорядкованої вуглецевої фази розмірами від 100 нм до 300 нм (фрактальні структури) спостерігається незначна кількість трубчатих утворень діаметром від 70 до 300 нм, проте кількість яких є більшою, ніж у вихідному зразку.

дослідження змін структурно-фазового складу НВМ під дією термохімічної обробки виявили, що при різних послідовностях термохімічної обробки НВМ відбувається послідовне видалення частинок металу-катализатору, частинок неупорядкованої вуглецевої фази і зростання відносного вмісту впорядкованої вуглецевої фази. Вибір послідовності етапів термохімічної обробки НВМ для отримання матеріалу з максимальним вмістом впорядкованої вуглецевої фази визначається структурно-фазовим складом вихідного НВМ. Для вихідного матеріалу з приблизно однаковим вмістом впорядкованої та неупорядкованої вуглецевих фаз можливо застосовувати як метод обробки у послідовності термічна, а потім кислотна очистка, так і тільки метод хімічної очистки. Для вихідного НВМ, що містить більшу частку неупорядкованої вуглецевої фази, необхідно застосовувати метод очистки у послідовності кислотна а потім термічна обробка. Для матеріалу з високим відносним вмістом впорядкованої фази найбільш ефективним є метод очистки у послідовності термічна, а потім кислотна обробка.

Висновки

Таким чином, проведені експериментальні

- [1] П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки – материалы для компьютеров XXI века // *Природа*, (11) сс. 23-30 (2000).
- [2] А.В. Елецкий, Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи физических наук*, **172**(4) сс. 402-438 (2002).
- [3] А.С. Лобач, Н.Г. Спицина, С.В. Терехов, Е.Д. Образцова. Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок // *Физика твердого тела*, **44**(3) сс. 457-459 (2002).
- [4] S. Sapmaz, Ya.M. Blanter, L. Gurevich Carbon nanotubes as nanoelectromechanical system // *Phys. Rev. B*, **67**, pp. 235414 (2003).
- [5] Shunji Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A. Thess, R.E. Smalley and P.C. Eklund Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration // *J.Phys. Chem. B*, **101**, pp. 8839-8842 (1997).

Т.А. Лен¹, І.В. Овсієнко¹, Л.Ю. Мацуй¹, А.І. Брусиловець², Л.М. Капітанчук³

The Influence of Thermal-Chemical Processing on Structure-Phases Translation in Nano-Carbon Material

¹ 'Taras Shevchenko' Kyiv National University, Physical Dept., 2, Glushkova Av., Kyiv, 03680, Ukraine,

² 'Taras Shevchenko' Kyiv National University, Chemical Dept., 62a, Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine,

³ 'Paton' Institute of Electrical welding NAS of Ukraine, 3, Bozhenka Str., Kyiv, 01006, Ukraine,

E-mail: intercalant@univ.kiev.ua

The paper presents the results of investigations of nanocarbon material (NCM) structural and phase contents on each purification stage. A detailed analysis of different schemes of thermal and chemical treatments of NCM has been carried out. The optimum regime of purification of NCM was determined. It was shown that metal-catalyst particles are completely removed from NCM at usage of the offered schemes of purification.