

УДК 544.47:544.344

Гетерогенно-каталитическое получение азотсодержащих углеродных макротрубок из ацетонитрила с использованием наночастиц железа

Н. В. Лемеш, И. Б. Бычко, Е. Ю. Калишин, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: lemeshnatalia@gmail.com

Впервые показана возможность получения азотсодержащих многостенных углеродных макротрубок со средним внешним диаметром 220 нм. Макротрубки характеризуются бамбукоподобной морфологией и формируются на агрегированных частицах железа.

Ключевые слова: азотсодержащие углеродные макротрубки, наночастицы железа, агломерированные частицы.

Интенсивное исследование углеродных наноструктур началось с открытия в 1991 г. фуллеренов [1] и продолжается уже 25 лет. Множество работ посвящено исследованию структуры и свойств фуллеренов, графена, нановолокон, а также углеродных нанотрубок различных типов. Среди многообразия таких структур выделяют азотсодержащие многостенные углеродные нанотрубки (N-МУНТ), свойства которых отличаются от физико-химических свойств углеродных нанотрубок, не содержащих гетероатомов в структуре. Благодаря этим свойствам возможно потенциальное применение N-МУНТ в полевой эмиссии, в составе датчиков, носителей катализаторов и в фотонике [2]. Допирование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) различными элементами, в том числе азотом, приводит к образованию дополнительных уровней возле уровня Ферми, что делает N-МУНТ перспективным материалом для использования в качестве эмиттеров электронов. Модифицирование поверхности нанотрубок приводит к локализованным электронным состояниям и повышению их химической активности. Количество активных центров на поверхности N-МУНТ превышает количество активных центров МУНТ, что улучшает их каталитические свойства и делает их перспективными для применения как носителей, так и самих катализаторов в окислительно-восстановительных процессах и реакциях разложения [3, 4].

Одним из наиболее распространенных прекурсоров получения N-МУНТ является ацетонитрил [5, 6]. В качестве катализаторов синтеза из ацетонитрила азотсодержащих N-МУНТ используют катализаторы

на основе таких металлов, как Fe, Co и Ni, нанесенных на различные носители (MgO, SiO₂, Al₂O₃ и т. п.) [5, 7]. Использование таких катализаторов приводит к формированию наночастиц металлов с размерами ~30—60 нм, на которых и образуются N-МУНТ соответствующих диаметров. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении углеродных трубок с диаметрами более 150 нм, т. е. азотсодержащих макротрубок (N-МУМТ). Углеродные трубки такого диаметра являются перспективными не только для гетерогенно-каталитических процессов, но и для других областей науки и техники, в частности для применения в качестве анодов в литий-ионных батареях [8].

Настоящая работа посвящена получению высокочистых N-МУМТ диаметром больше 150 нм гетерогенно-каталитическим методом, а также исследованию их морфологии. Синтез N-МУМТ проводили путем разложения ацетонитрила на наночастицах железа. Морфология макротрубок и наночастиц железа была исследована методами ПЭМ и СЭМ.

Синтез железосодержащих наночастиц проводили согласно методике [9—11].

Готовили раствор следующего состава: к 10 мл дибензилового эфира добавляли 0,5 ммоль ацетил-ацетоната железа(III) (Fe(acac)₃), 2,5 ммоль 1,2-гексадекандиола, 1,5 ммоль олеиновой кислоты и 1,5 ммоль олеиламина. Затем в инертной атмосфере аргона при непрерывном перемешивании температуру реакционной смеси повышали до температуры кипения (289 °С) и выдерживали в течение 2 ч, после чего смесь охлаждали до комнатной температуры.

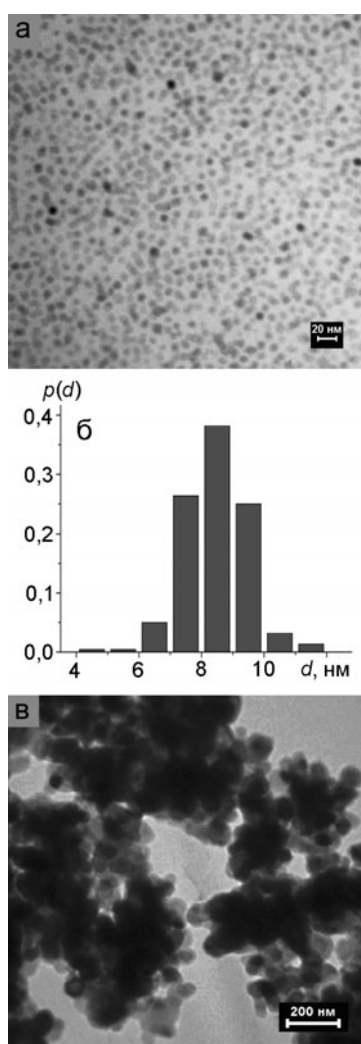


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц Fe (а) и распределение их по размерам (б), ПЭМ-изображение агломерированных частиц железа при температуре 900 °С (в).

Для выделения наночастиц в раствор добавляли избыток этилового спирта, после чего полученную смесь центрифугировали и декантировали. Для образования коллоидного раствора наночастиц к выделенному после центрифугирования осадку добавляли 20 мл гексана. Процедуру очистки повторяли 2—3 раза.

На полученных наночастицах выполняли синтез азотсодержащих многостенных углеродных макротрубок (N-МУМТ). Несколько капель коллоидного раствора наночастиц железа наносили на кварцевую подложку и высушивали при 120 °С в течение 1 ч. После этого кварцевую подложку помещали в трубчатый кварцевый реактор, который нагревали в газовой смеси водорода и аргона (35 % об. H₂; 65 % об. Ar) со скоростью 5 °С/мин до температуры синтеза 900 °С. При этом происходило восстанов-

ление оксидной пленки на поверхности наночастиц железа. При достижении заданной температуры перекрывали поток водорода, а в поток аргона добавляли ацетонитрил («Мегск», 99,5 %) в количестве 1,2 % об. Синтез макротрубок проводили на протяжении 1 ч. По окончании синтеза прекращали подачу ацетонитрила и охлаждали реактор в потоке аргона. В результате на частицах железа был получен тонкий слой углеродного материала.

Наночастицы железа и N-МУМТ, полученные в процессе синтеза, проанализированы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа ПЭМ-125К, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Hitachi S-4700», а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием системы РН1 5600 CI («Perkin-Elmer»). Размеры наночастиц металла, распределения по диаметрам N-МУМТ, толщину стенок и перегородок внутри макротрубок рассчитывали из ПЭМ- и СЭМ-микрофотографий. Для расчетов распределений измерено 600 наночастиц и 400 макротрубок.

На рис. 1, а приведена ПЭМ-микрофотография наночастиц железа, полученных из ацетилацетоната железа(III) (Fe(асac)₃). Наночастицы достаточно однородны по размерам и форме, которая приближается к сферической. Из данных гистограммы, приведенной на рис. 1, б, следует, что в образце преобладают частицы размером 7—10 нм, а размер наименьших наночастиц составляет 4 нм. Синтезированные наночастицы характеризуются узким распределением по размерам. Величины среднего размера $\langle r \rangle$, а также среднеквадратического отклонения по размерам σ равны 9 и 1 нм соответственно. На рис. 1, в представлена ПЭМ-микрофотография частиц железа, обработанных при температуре 900 °С в восстановительной среде. Анализ микрофотографии показывает, что частицы агломерированные. Средний размер агломератов составляет приблизительно 200 нм.

На рис. 2 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения N-МУМТ, полученных на наночастицах железа, а также гистограмма их распределения по внешним диаметрам. На основании анализа СЭМ-микрофотографии, приведенной на рис. 2, а, можно сделать вывод, что полученные макротрубки ориентированы в одном направлении и образуют массив, в котором не были обнаружены примеси аморфного углерода. Чистота полученного материала подтверждается данными, приведенными на рис. 2, б. Анализ этих данных показывает, что все макротрубки являются открытыми и на их концах отсутствуют наночастицы железа, что служит подтверждением их роста по «основному» механизму [12]. Более детально структуру полученного материала можно проанализировать.

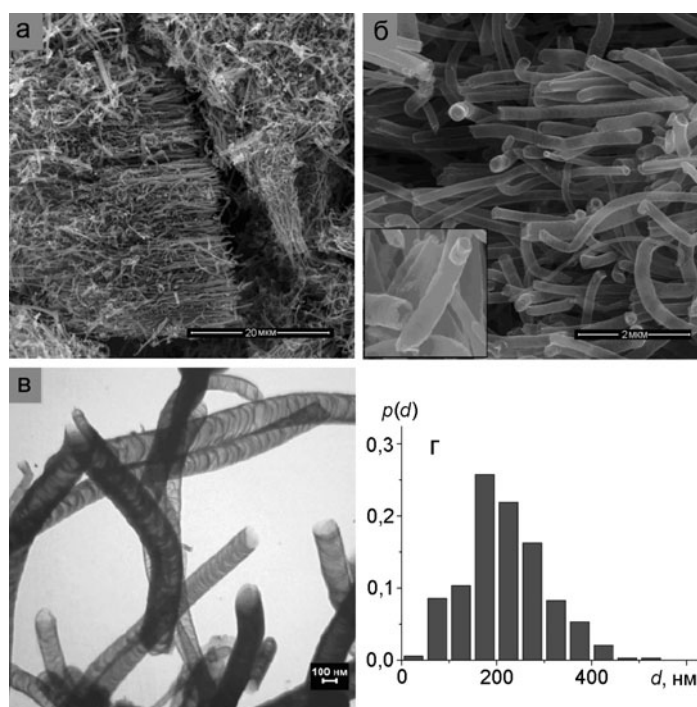


Рис. 2. СЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображения N-МУМТ (в) и их распределение по внешним диаметрам (z).

зирать, опираясь на данные ПЭМ-изображения, приведенного на рис. 2, в. Анализ этого изображения позволяет сделать вывод о том, что синтезированные макротрубки имеют бамбукоподобную структуру. Внешние диаметры таких макротрубок находятся в диапазоне <550 нм, наиболее вероятным является образование N-МУМТ с диаметрами 150—250 нм (рис. 2, z). Установлено, что бамбукоподобная морфология характерна для всех азотсодержащих углеродных нанотрубок [6]. Наличие гетероатомов азота в структуре полученных нами макротрубок подтверждено методом РФЭС. Азот в них преимущественно находится в структурах пиррола и его концентрация составляет 2 %.

В таблице приведены параметры морфологии N-МУМТ, синтезированных на наночастицах железа. Анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать вывод о том, что средний внешний диаметр N-МУМТ равен 220 нм. Установлено, что среднее значение толщины каждой стенки в N-МУМТ равняется 20 нм и, соответственно, суммарная средняя толщина двух стенок в каждой макротрубке — 40 нм. Количество слоев в одной стенке, которое было определено как отношение среднего значения ее толщины $\langle p_c \rangle$ к расстоянию между графеновыми слоями в графите (0,34) [13], равняется ~ 60 . Средний внутренний диаметр N-МУМТ составляет приблизительно 180 нм. Таким образом, синтезированные азотсодержащие макротрубки характеризуются очень

большими значениями внутренних и внешних диаметров, и при этом внутренний диаметр полученных макротрубок значительно превышает толщину стенок. Из данных, приведенных в таблице, также следует, что расстояние между графеновыми перегородками во внутреннем канале трубки составляет более 50 нм. Количество графеновых слоев в перегородках, которое, соответственно, было рассчитано как отношение среднего значения толщины графеновой перегородки $\langle p_n \rangle$ к расстоянию между графеновыми слоями в графите (0,34) [13], составляет ~ 35 , что приблизительно в 2 раза меньше, чем количество графеновых слоев в стенках таких макротрубок.

В литературе утверждается, что на наночастицах металла размером больше 100 нм образуется только аморфный углерод, а образование УНТ не наблюдается [14]. Частицы, размер которых превышает 100 нм, по мнению авторов работы [15], являются малоактивными за счет большого пути диффузии углерода, в результате чего поверхность таких частиц дезактивируется углеродными отложениями. В настоящей работе образование азотсодержащих макротрубок с внешним диаметром порядка 220 нм на катализаторе, прекурсором которого являются наночастицы железа со средним размером 9 нм, по-видимому, обусловлено тем, что наночастицы Fe агрегируют при температуре синтеза (900 °C). При этом, в отличие от данных, приведенных в литературе, не наблюдается формирования аморфного

Структурные параметры N-МУМТ

Параметр	Значение
$\langle d_{\text{внеш}} \rangle \pm \sigma$, нм	220 ± 90
$\langle d_{\text{внут}} \rangle \pm \sigma$, нм	180 ± 40
$\langle p_c \rangle \pm \sigma$, нм	20 ± 6
N	~60
$\langle l \rangle \pm \sigma$, нм	52 ± 20
$\langle p_n \rangle \pm \sigma$, нм	12 ± 5
n	~35

Примечание. $\langle d_{\text{внеш}} \rangle$ — средний внешний диаметр; $\langle d_{\text{внут}} \rangle$ — средний внутренний диаметр; $\langle l \rangle$ — среднее расстояние в пустотах между графеновыми перегородками; $\langle p_c \rangle$ — средняя толщина стенки; $\langle p_n \rangle$ — средняя толщина графеновых перегородок во внутреннем канале; σ — среднее квадратическое отклонение; N — количество слоев в стенках; n — количество слоев в перегородках.

углерода, а вместо этого образуются N-МУМТ, внешний диаметр которых порядка 220 нм, а их чистота приближается к 100 %.

Этому было предложено следующее объяснение. Как уже отмечалось, полученные N-МУМТ, вероятнее всего, растут по «основному» механизму. Согласно такому механизму образуются нанотрубки на наночастицах размером около 5—10 нм [16]. При этом диффузия атомов углерода происходит по поверхности наночастицы металла с образованием графенового колпака, при росте нанотрубки отделяющегося от наночастицы металла, которая остается на носителе. На более крупных наночастицах металла должен реализовываться «концевой» механизм роста нанотрубок с диффузией атомов через кристаллическую решетку наночастицы. При этом наночастица металла отрывается от носителя и ее можно наблюдать на концах УНТ с помощью просвечивающего микроскопа. Исходя из этого, можно предположить, что образованные при температуре 900 °С частицы железа размером около 200 нм (рис. 1, в) являются агломератами первоначальных наночастиц, размеры которых составляют ~10 нм. Предположительно, диффузия углерода реализуется именно по поверхности отдельных «маленьких» агломерированных наночастиц, из которых образована «большая» частица. При этом происходит рост N-МУНТ, диаметр которой равняется размеру «большой» частицы (~200 нм). Следует отметить, что при разложении ацетонитрила на различных ка-

тализаторах в основном образуются N-МУНТ с диаметрами в диапазоне 20—50 нм, и только в некоторых случаях отмечен рост нановолокон с диаметрами около 100 нм [7, 17—19].

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения азотсодержащих многостенных углеродных макротрубок бамбукоподобной морфологии со средним внешним диаметром 220 нм, чистота которых приближается к 100 %. Их формирование происходит на агрегированных частицах железа. Такие макротрубки могут найти применение в различных областях химической промышленности, а именно как составляющие катализаторов и в качестве анодов в литий-ионных батареях.

Литература

1. Iijima S. // Nature. — 1991. — **354**. — P. 56—57.
2. Xie R. H. // Chem. Phys. Lett. — 1999. — **310**, N 3/4. — P. 379—384.
3. Jiang K., Schadler L. S., Siegel R. W. et al. // J. Mater. Chem. — 2004. — **14**. — P. 37—39.
4. McEuen P. L., Bockrath M., Cobden D. H. et al. // Phys. Rev. Lett. — 1999. — **83**. — P. 5098—5101.
5. Faba L., Criado Y. A., Gallegos-Suarez E. et al. // Appl. Catal. A. — 2013. — **458**. — P. 155—161.
6. Kundu S., Nagaiah T. C., Xia W. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2009. — **113**. — P. 14302—14310.
7. Ewels C. P., Glerup M. // J. Nanosci. and Nanotechnol. — 2005. — **5**. — P. 1345—1363.
8. Huang X., Zhang R., Zhang X. et al. // Scripta Mater. — 2012. — **67**, N 12. — P. 987—990.
9. Pinkas J., Reichlova V., Zboril R. et al. // Ultrason. Sonochem. — 2008. — **15**, N 3. — P. 257—264.
10. Sun S., Zeng H. // J. Amer. Chem. Soc. — 2002. — **124**, N 28. — P. 8204—8205.
11. Yamamuro S., Ando T., Sumiyama K. // Jap. J. Appl. Phys. — 2004. — **43**, N 7. — P. 4458—4459.
12. Baker R. T. K. // Carbon. — 1989. — **27**. — P. 315—323.
13. Zhao X., Ando Y., Qin L.-C. et al. // Chem. Phys. Lett. — 2002. — **361**, N 1/2. — P. 169—174.
14. Amelinckx S., Zhang X. B., Bernaerts D. et al. // Science. — 1994. — **265**. — P. 635—639.
15. Фенелонов Б. В. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004.
16. Gohier A., Ewels C. P., Minea T. M. et al. // Carbon. — 2008. — **46**. — P. 1331—1338.
17. Modia A., Singh S., Verma N. // Electrochim. acta. — 2016. — **190**. — P. 620—627.
18. Kim J., Jang J.-S., Peck D.-H. et al. // J. Electroanal. Chem. — 2016. — In press.
19. Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Kudashov A. G. et al. // Carbon. — 2008. — **46**. — P. 864—869.

Поступила в редакцию 27 мая 2016 г.

В окончательном варианте 3 июня 2016 г.

Гетерогенно-каталітичне одержання азотвмісних вуглецевих макротрубок з ацетонітрилу з використанням наночастинок заліза

Н. В. Лемеш, І. Б. Бычко, Є. Ю. Калишин, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: lemeshnataliia@gmail.com

Вперше показано можливість одержання азотвмісних багатостінних вуглецевих макротрубок із середнім зовнішнім діаметром 220 нм. Макротрубки характеризуються бамбукоподібною морфологією і формуються на агрегованих частинках заліза.

Ключові слова: азотвмісні вуглецеві макротрубки, наночастинок заліза, агломеровані частинки.

Catalytic CVD Method for Obtaining Nitrogen-Doped Carbon Macrotubes from Acetonitrile by using Iron Nanoparticles

N. V. Lemesh, I. B. Bychko, E. Y. Kalishin, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: lemeshnataliia@gmail.com

The possibility of obtaining nitrogen-doped multi-walled carbon macrotubes with an average outer diameter of 220 nm is shown for the first time. The macrotubes are characterized by bamboo-like morphology and are formed on the aggregated particles of iron.

Key words: nitrogen-doped carbon macrotubes, iron nanoparticles, agglomerated particles.