

11,13

Исследование каталитических свойств пленочных золь-гель систем $\text{CoO}_x\text{—SiO}_2$ на примере роста углеродных наноматериалов

© В.С. Левицкий^{1,2}, А.И. Максимов², В.А. Мошников^{2,3}, Е.И. Теруков^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lev-vladimir@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2013 г.)

В окончательной редакции 17 декабря 2013 г.)

Методами золь-гель технологии получены пленочные каталитические образцы в системе Si—Co—O в диапазоне составов от 15 до 90 mol.% содержания кобальта. Пиролитическим синтезом с использованием этих пленок в качестве катализатора получены углеродные наноматериалы. Исследования материалов методом рамановской спектроскопии показали, что при пиролитическом синтезе на каталитических пленках, содержащих Co_3O_4 , формируются многостенные углеродные нанотрубки. Рассматривается зависимость длины углеродных материалов от времени синтеза. Установлено, что средняя скорость роста трубок и волокон $\sim 3 \mu\text{m}/\text{min}$.

Работа выполнена при поддержке гранта „У.М.Н.И.К.“ № 143ГУ1/2013 от 07.10.2013.

1. Введение

Настоящая работа продолжает цикл публикаций, посвященных созданию эффективных каталитических материалов на основе золь-гель технологии в системе Si—Co—O. Наночастицы, содержащие атомы кобальта, широко применяются в качестве катализаторов в последние несколько десятилетий. Подробный обзор каталитических свойств приведен в работе [1].

Металлы группы VIII Периодической системы элементов (Fe, Co, Ni) в качестве катализаторов способствуют получению углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ). В настоящее время эти углеродные наноматериалы (УНМ) хорошо исследованы.

Существует довольно много способов получения УНТ. Большая их часть основана на конденсации углерода из газовой фазы при низком давлении с использованием катализаторов. Уникальные свойства этих материалов открывают широкие возможности их применения для решения задач электроники, материаловедения и многих других областей техники и технологии. Однако применение УНТ существенно сдерживается высокой себестоимостью их производства. В связи с этим новые способы их получения и исследования актуальны не только с фундаментальной точки зрения, но и с точки зрения возможных приложений [2,3]. При определенных условиях пересекающиеся УНТ могут сформировать ватобразный материал со свойствами, похожими на свойства фрактального клубка.

Таким образом, практический интерес представляет разработка метода получения УНТ и УНВ при котором

они оказывают влияние друг на друга и проявляют новые кооперативные свойства [4–7].

Известно, что золь-гель метод является одним из основных методов получения аморфных материалов, керамики и стеклокерамики из-за его технологичности, удобства и дешевизны [3,8,9]. Стекловидные пленки, получаемые этим методом с конца 60-х годов, успешно применяются в технологии микроэлектроники. Из многообразия золь-гель методов в полупроводниковом материаловедении наибольшее распространение получил метод синтеза с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭОС) и функциональных добавок — солей металлов (растворимые хлориды и нитраты). При этом растворителем служат спирты (изопропиловый или изобутиловый). ТЭОС является неоднородной составляющей композита. Он создает прочное адгезионное соединение со стеклянными или кремниевыми подложками [3,8–11].

В настоящей работе получены пленки с наночастицами оксида кобальта, находящимися в аморфном слое SiO_2 . С использованием этих пленок в качестве каталитического слоя были синтезированы УНМ путем пиролиза гептана. Проведены исследования полученных УНМ с использованием методик рамановской спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Показано, что в УНМ присутствуют УНТ и УНВ.

2. Формирование материалов в системе Si—Co—O

В качестве метода получения катализаторов был выбран золь-гель метод как наиболее удобный и техноло-

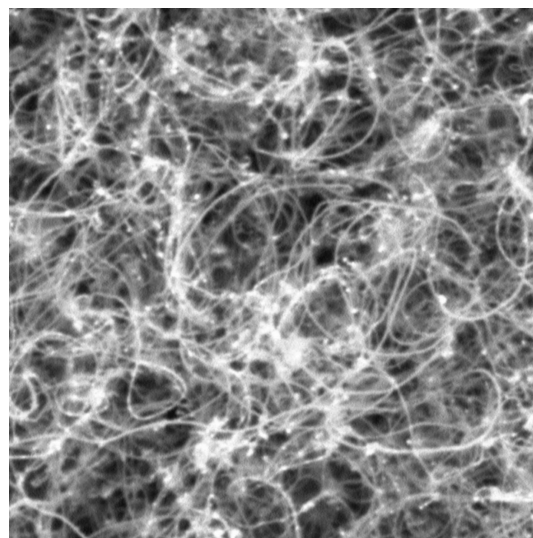
гичный [8]. В работе [3] было показано, что пленки в системе Si–Co–O содержат два вида частиц с характерными размерами 100–200 nm и 0.7 μm . Результаты рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии тонких пленок показывают, что частицы Co_3O_4 принадлежат к фазе шпинели [9]. Для достижения высокой эффективности катализатора, необходимы высокие значения удельной площади поверхности, которые могут быть получены золь-гель методом. В работах [10,11] было показано, что объемные нанокомпозиты, полученные по такой же технологии, обладают наибольшей удельной площадью поверхности при малых концентрациях оксидов металлов. Однако для создания эффективного катализатора, необходимо формирование большого числа адсорбционных центров. Удовлетворить требованиям высокой удельной площади поверхности и большому числу адсорбционных центров можно, используя предварительное центрифугирование золь. В настоящей работе центрифугирование раствора проводилось для того, чтобы разделить фракции растворов, содержащие крупные и мелкие частицы. В процессе центрифугирования крупные частицы оседают на дно раствора, а мелкие остаются в объеме. Работа [9] показала, что использование такого подхода позволяет получать частицы размером 30–50 nm при доле оксида кобальта в исходном растворе не менее 70%. В работе используется следующее обозначение каталитических пленок: $\text{Co}XX-Y-Z$, где XX — содержание Co_3O_4 в исходном растворе в mol.%, Y — скорость предварительного центрифугирования в 10^3rpm , Z — время пиролиза гептана в минутах.

3. Результаты эксперимента по выращиванию УНМ методом пиролиза гептана

Среди объектов современного материаловедения можно отметить фрактальный клубок, который в работе [12] был выделен как новое состояние вещества. Система самоподобных нитей (фрактальный клубок) образуется при испарении слабоионизованного атомного пара во внешнем электрическом поле. Клубок имеет плотность, сравнимую с плотностью газа, но ведет себя как жидкость или твердое тело [12]. Свойства такого состояния вещества определяются очень высокой поверхностной энергией, поэтому фрактальный клубок является перспективным материалом для создания принципиально новых устройств накопления энергии.

Для каталитически активированного роста УНМ применялись золь-гель слои, содержащие наночастицы Co_3O_4 . Синтез углеродных наноматериалов проводился при температуре 800°C, время синтеза варьировалось от 1 до 20 min, а в качестве газа реагента применялся гептан.

В результате пиролиза гептана были получены неупорядоченные системы УНВ. Как видно из микрофотографий (рис. 1–3), сделанных с помощью растровой электронной микроскопии, увеличение содержания ок-



6 μm

Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности пленочного образца $\text{Co}70-0-20$. На поверхности видны углеродные волокна, диаметром $\sim 200 \text{ nm}$, окрашенные в белый цвет. Крупные белые пятна — места переплетения большого числа волокон, образующих фрактальный клубок.

сида кобальта в пленках без предварительного центрифугирования приводит к увеличению диаметра волокон (до 200 nm) и образованию большого числа пересечений волокон (рис. 1). Такой материал соответствует типичному фрактальному клубку [12]. Следует отметить, что массив УНВ, сформированный на подложке 85 mol.% $\text{SiO}_2 - 15 \text{ mol.}\% \text{ Co}_3\text{O}_4$, однороден по всей поверхности образца. В пленках, сформированных при высоких концентрациях оксида кобальта, нанесенных без предварительного центрифугирования, содержатся крупные агломераты размером $\sim 4 \mu\text{m}$ [3,9]. Наличие таких крупных агломератов в структуре каталитического слоя препятствует равномерному росту УНВ по поверхности подложки.

Удаление крупных агломератов ($\sim 4 \mu\text{m}$ [9]) из структуры каталитического слоя позволяет получать углеродные наноматериалы совершенно другой структуры. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, 3.

Как видно из рисунков, полученный материал также представляет собой неупорядоченную систему УНВ. Увеличение времени синтеза УНМ от 1 (рис. 2) до 5 min (рис. 3) сильно влияет на длину волокон, а диаметр волокна сохраняется. При времени синтеза 1 min длина получаемой трубки составляет $\sim 3 \mu\text{m}$ (рис. 2). При увеличении времени синтеза до 5 min длина трубки возрастает до 15 μm (рис. 3). Также при увеличении времени синтеза УНМ растет число волокон на поверхности каталитического слоя (рис. 3) и, как следствие, число пересечений. Уменьшение размеров каталитических частиц с 200 nm для структур без предварительного центрифугирования до 40 nm для структур с предварительным центрифугированием [9] приводит к умень-

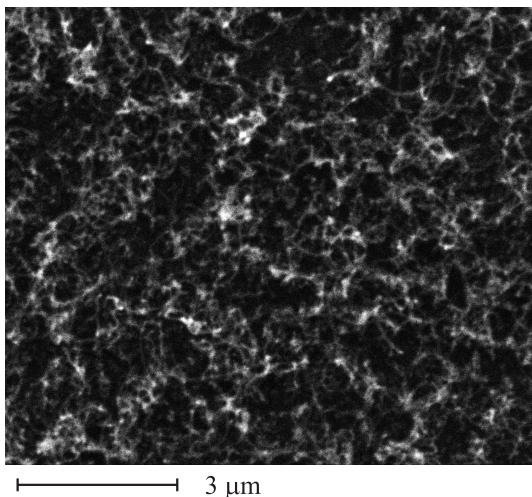


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности пленочного образца Co90-3-1. На поверхности видны углеродные нанотрубки, диаметром ~ 50 nm, окрашенные в белый цвет. Также видно несколько крупных белых пятен, которые образованы пересечением нескольких трубок.

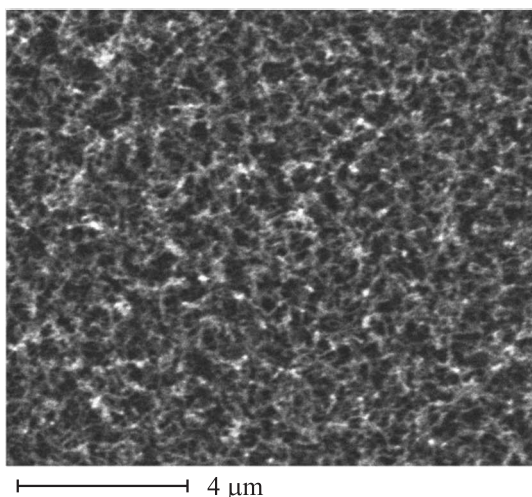


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности пленочного образца Co90-3-5. На поверхности виден сплошной слой углеродного волокна, образованный большим числом углеродных нанотрубок, переплетенных друг с другом.

шению диаметра получаемых волокон с 200 (рис. 1) до 40–50 nm соответственно (рис. 2, 3).

Для определения структуры полученных углеродных наноматериалов использовался метод рамановской спектроскопии.

4. Результаты исследования УНМ методом рамановской спектроскопии

Анализ рамановских спектров углеродных наноматериалов достаточно сложен ввиду большого числа полос

в спектрах, связанных со множеством модификаций УНТ и УНВ [13].

Рамановские спектры образцов были получены с использованием спектрометра Jobin-Yvon Horiba T64000. Измерения проводились при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 532 nm. Лазерный луч был сфокусирован на образце в пятно диаметром 4 μm . Мощность излучения на поверхности образца составила $P = 0.3$ mW. Длиннофокусный объектив с увеличением $\times 50$ и фокусным расстоянием 1.8 cm использовался для фокусировки возбуждающего света (532 nm), а также для сбора рассеянного света.

Вид рамановских спектров образцов, прошедших пиролитический синтез, представлен на рис. 4. Видно, что в спектрах присутствуют полосы вблизи 1342 (D) и 1580 cm^{-1} (G). Полоса G приписана валентным C–C-колебаниям. Полосу D связывают с неупорядоченностью структуры [14]. В спектрах отсутствует полоса 150–230 cm^{-1} — так называемая „дыхательная“ мода (breathing mode) одностенных УНТ. В некоторых спектрах наблюдается особенность вблизи 1605 cm^{-1} , которая обычно приписывается наличию дефектов в графитоподобных структурах.

Рассматривая рамановские спектры, представленные на рис. 4, можно отметить, что различная концентрация кобальта в исходном растворе не влияет на углеродные структуры. В спектрах образцов, полученных при времени синтеза 1 min, видна асимметрия полосы G . Такая асимметрия наблюдается у многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) [15–17]. Уширение полосы G при увеличении времени синтеза можно объяснить существованием в полученном материале МСУНТ различного диаметра.

Рассматривая форму полос на рис. 4, можно отметить, что интенсивность полосы D в спектрах образцов, полученных при времени синтеза 1 min заметно слабее, чем в спектрах образцов, время синтеза которых составляло 5 min. При увеличении времени синтеза

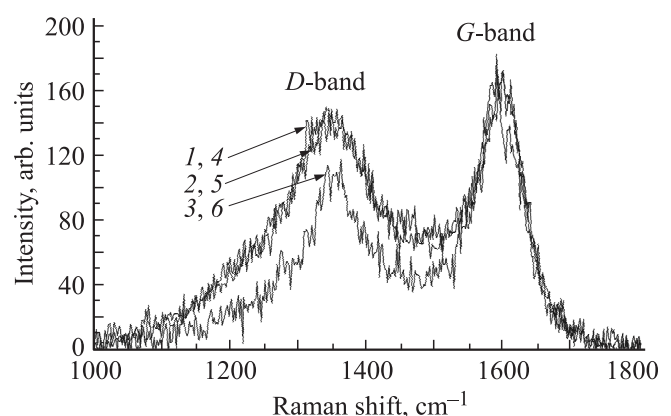


Рис. 4. Рамановские спектры УНМ. 1 — Co90-0-5, 2 — Co90-3-5, 3 — Co90-0-1, 4 — Co70-0-5, 5 — Co70-3-5, 6 — Co70-0-1.

до 5 min, различие в интенсивности полос исчезает. С увеличением времени синтеза и, как следствие, длины МСУНТ трубки начинают изгибаться, переплетаться между собой, образуя сплошной слой углеродного волокна (рис. 3). Вследствие увеличивающегося числа переплетений, неупорядоченность структуры возрастает и в результате интенсивность полосы D растет.

5. Заключение

Результаты выращивания углеродных наноматериалов показали возможность использования наночастиц Co_3O_4 , синтезированных с помощью золь-гель технологии, в качестве каталитического материала для роста многостенных углеродных нанотрубок.

В процессе роста получают неупорядоченные массивы МСУНТ, а их пространственное распределение по поверхности подложки зависит от микроструктуры каталитического слоя. Скорость роста МСУНТ составила $\sim 3 \mu\text{m}/\text{min}$.

Различное содержание Co_3O_4 в образцах, прошедших процедуру предварительного центрифугирования, не оказывает влияния на структуру МСУНТ. Нанотрубки, синтезированные на каталитических слоях без предварительного центрифугирования, неравномерно распределены по поверхности подложки.

С увеличением времени роста УНТ возрастает длина трубки при неизменном диаметре, который в свою очередь зависит от размеров наночастиц катализатора. При временах роста порядка 20 min получены фрактальные клубки углеродных нановолокон. При временах роста порядка 5 min получены сплошные слои переплетенных друг с другом углеродных нанотрубок, которые могут быть перспективны для создания принципиально новых устройств накопления энергии.

Список литературы

- [1] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis. *Appl. Catalysis A* **233**, 263 (2002).
- [2] И.В. Осипова, Н.Г. Внукова, Г.А. Глущенко, А.С. Крылов, Е.В. Томашевич, С.М. Жарков, Г.Н. Чурилов. *ФТТ* **51**, 1857 (2009).
- [3] В.С. Левицкий, А.И. Максимов, С.Ю. Землякова. *Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“* **9**, 23 (2011).
- [4] В.А. Хаврус, Н.В. Лемеш, С.В. Гордейчук, А.И. Трипольский, Т.С. Иващенко, П.Е. Стрижак. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **6**, 919 (2008).
- [5] В.Н. Хабашеску. *Успехи химии* **80**, 739 (2011).
- [6] A.L.M. Reddy, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu. *Carbon* **46**, 2 (2008).
- [7] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holeyijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3956 (2006).
- [8] А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. *Основы золь-гель технологии нанокompозитов. 2-е изд. Элмор, СПб* (2008). 225 с.
- [9] В.С. Левицкий, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТТ* **56**, 270 (2014).
- [10] В.С. Левицкий, А.С. Леньшин, А.И. Максимов, Е.В. Марашева, В.А. Мошников. *Изв. вузов. Материалы электронной техники* **4**, 48 (2012).
- [11] В.С. Левицкий, А.С. Леньшин, А.И. Максимов, Е.В. Марашева, В.А. Мошников. *Сорбционные и хроматографические процессы* **5**, 725 (2012).
- [12] Б.М. Смирнов. *УФН* **161**, 141 (1991).
- [13] А.Е. Ленский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. *ФТТ* **39**, 1125 (1997).
- [14] L. Vokobza, J. Zhang. *Express Polymer Lett.* **6**, 601 (2012).
- [15] Г.Н. Залогин, А.В. Красильников, Ю.А. Пластинин, Н.Ф. Рудин. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* **13**, 2, 1 (2012).
- [16] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, R. J. Kalenczuk. *Mater. Sci. Poland* **26**, 433 (2008).
- [17] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov. *J. Phys. C* **21**, 199 (1988).