

Электронная дифракция вершинных каталитических частиц в углеродных нанотрубках

© О.М. Гурьянова, Е.Ф. Куковицкий, С.Г. Львов, Н.А. Саинов, В.А. Шустов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

E-mail: kuk@kfti.knc.ru

Методом дифракции быстрых электронов проведены исследования каталитических частиц никеля на концах углеродных нанотрубок, выращенных в различных физико-химических условиях. Измерением периодов кристаллической решетки установлено, что наночастицы являются пересыщенным твердым раствором углерода в никеле с необычно высоким содержанием углерода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-03-32272) и программой "Фуллерены и атомные кластеры" МН РФ (грант № 5-2-98).

В настоящей работе методом дифракции электронов выполнены экспериментальные исследования высокодисперсных никель-углеродных фаз, формирующихся в процессах каталитического роста углеродных нанотрубок.

Для расширения спектра экспериментальных условий каталитического роста углеродных нанотрубок были использованы два метода синтеза — с использованием пиролиза полиэтилена и в атмосфере углеродного пара [1,2]. Образцы нанесенного никелевого катализатора получены двумя способами. В первом никель наносился вакуумным испарением на кварцевые подложки с последующей термической обработкой для формирования наночастиц. Во втором использовался метод химического парофазного осаждения с применением в качестве исходного металлорганического соединения диметилглиоксимата никеля. Ожидалось, что осаждение никеля в присутствии углеродсодержащих соединений будет способствовать образованию никель-углеродных фаз и соединений, характерных для процессов каталитического роста нанотрубок. Изучением многочисленных электронограмм и измерениями соответствующих межплоскостных расстояний в полученных пленках обнаружены следующие фазы: 1) аморфный углерод

с изменяющейся степенью графитизации, 2) дисперсный металлический никель, 3) окись никеля NiO, 4) карбид никеля Ni₃C, присутствующий в незначительном количестве. Результаты измерений межплоскостных расстояний и соответствующие параметры решетки приведены в таблице. Определение периодов решетки было выполнено также для вершинных каталитических частиц двух типов углеродных нанотрубок. Трубки из полиэтилена были синтезированы при температуре 700°C на катализаторе, полученном испарением в вакууме. По данным электронной микроскопии вершинные каталитические частицы имели ограниченную форму, характерную для частиц, находящихся в твердом состоянии в процессе роста нанотрубок. Синтез в атмосфере углеродного пара проведен при 950°C на химически осажденных пленках. Каталитические частицы в этом случае имели удлиненную форму и напоминали капли жидкости, плохо смачивающей внутренние стенки нанотрубок. Как было показано ранее, каталитические частицы при синтезе из углеродного пара находились в жидком состоянии в процессе роста углеродных нанотрубок [2]. Результаты определения параметров решетки для каталитических вершинных

Межплоскостные расстояния вершинных наночастиц и фаз в химически осажденных пленках

Фазы в химически осажденных пленках						Вершинные наночастицы			
Ni ₃ C		NiO		Ni		трубки из полиэтилена		трубки из углеродного пара	
1		2		3		4		5	
<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
2.15	0006	2.410	111	2.080 ± 0.01	111	2.100 ± 0.02	111	2.033 ± 0.02	111
2.08	11̄2̄3	2.085	200	1.808 ± 0.008	200	1.820 ± 0.016	200	1.774 ± 0.016	200
1.336	03̄3̄0			1.271 ± 0.004	220				
1.221	11̄2̄9			1.089 ± 0.003	311	1.092 ± 0.006	311	1.070 ± 0.06	311
1.131	0336					0.825 ± 0.004	331	0.811 ± 0.004	331
								0.797 ± 0.004	420
								0.716 ± 0.004	422
						0.694 ± 0.004	333	0.682 ± 0.004	333
				<i>a</i> = 3.61 ± 0.01		<i>a</i> = 3.64 ± 0.035		<i>a</i> = 3.54 ± 0.003	

наночастиц приведены в таблице. Как видно, периоды решетки для частиц в химически осажденных пленках и углеродных нанотрубках, полученных из полиэтилена, значительно превышают значения для чистого никеля.

Поскольку увеличение периода решетки наблюдалось независимо от присутствия других фаз, был сделан вывод, что оно вызвано высоким содержанием растворенного углерода в наночастицах никеля. Концентрационная зависимость периода решетки никеля в никель-углеродных сплавах описывается соотношением $a = 3.524 + 0.008 \text{ \AA/at\%}$ [3]. Если считать его справедливым для достаточно широкой области концентраций, то для наночастиц никеля в химически осажденных пленках содержание углерода в растворе составляло 9–13 at%. Найденное значение периода решетки для каталитических частиц нанотрубок из полиэтилена (700°C) соответствует содержанию углерода ~ 15%. Содержание углерода в частицах, находившихся в жидком состоянии при росте из углеродного пара (950°C), не превышает ~ 6 at%. На первый взгляд, такой результат кажется неожиданным, так как рост нанотруб из углеродного пара происходил при более высокой температуре и растворимость углерода значительно выше в жидком никеле. Однако обоснованные оценки содержания растворенного углерода в вершинных каталитических частицах должны опираться на достаточно разработанные модели каталитического роста углеродных нанотрубок. Модель "поверхностного карбида" [4] сама по себе не устанавливает химический состав этого карбида. Если считать, что он приближается к составу карбида Ni_3C , а содержание углерода в частице на границе с нанотрубкой соответствует равновесию с графитом (~ 0.4 at%), можно ожидать, что среднее содержание растворенного углерода может достигать 10–12 at%. Это близко к экспериментально найденному значению 15 at%, но такие оценки зависят от профиля распределения углерода по длине частицы. Для жидких каталитических частиц скорость диффузии углерода должна значительно превышать скорость твердофазной диффузии и нет оснований считать, что стадия диффузии определяет скорость роста углеродных нанотрубок. Меньшие значения концентраций углерода и ее градиента могут обеспечить стационарный рост нанотрубок. Сам факт роста нанотрубок посредством жидких каталитических частиц свидетельствует о том, что основные положения модели "поверхностного карбида" не являются универсальными и не могут объяснить рост углеродных нанотрубок в широком интервале экспериментальных условий. Кристаллографические особенности осаждения, растворения и выделения углерода в твердых каталитических частицах играют роль, но не только они определяют структурное, химическое состояние каталитической частицы и ее форму. Термодинамические аспекты осаждения углерода имеют определяющее значение в процессах роста нанотрубок. Модель роста, сформулированная в терминах термодинамической активности углерода, была предложена в [5]. На основе этой модели наблюдаемая значительная разница

в содержании растворенного углерода в каталитических вершинных частицах качественно может быть объяснена различием активности углерода в газовой фазе для двух реализованных методов синтеза нанотрубок и различной скоростью переноса углерода через объем частицы. Количественным оценкам однако препятствует недостаточная разработанность модели и отсутствие сведений о важных параметрах процесса — активности углерода в газовой фазе и скорости диффузии углерода в жидком никеле.

Список литературы

- [1] E.F. Kukovitsky, L.A. Chernozatonskii, S.G. L'vov, N.N. Mel'nik. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 323 (1997).
- [2] E.F. Kukovitsky, S.G. L'vov, N.A. Sainov. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 65 (2000).
- [3] R.C. Ruhl, A. Cohen. *Scripta Met.* **1**, 73 (1967).
- [4] J. Alstrup. *J. Catal.* **109**, 241 (1988).
- [5] S.A. Safvi, E.C. Bianchini, C.R.F. Lund. *Carbon* **29**, 1245 (1991).