

ELECTRIC ARC SYNTHESIS OF SINGLE WALLED CARBON NANOTUBES USING NICKEL-YTTRIUM ALLOYS

Muradyan V.E.*, Kuyunko N.S., Fursikov P.V., Shul'ga Yu.M., Tarasov B.P.

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, 142432, Russia

INTRODUCTION

The most widely used method for SWNT synthesis is the electric arc co-evaporation of graphite and metal catalysts [1, 2]. However, the optimal catalytic systems for SWNT synthesis are not determined so far as well as methods of their purification and attestation are not standardized. In the present paper we present the results on SWNT synthesis using novel catalytic systems — Ni–Y alloys and discuss new approaches toward purification and attestation of SWNT.

RESULTS AND DISCUSSION

For the synthesis of SWNT in the direct current arc graphite rods $\varnothing 8 \times 155$ mm were used with a drilled bore $\varnothing 4 \times 145$ mm, filled by the mixture of powders of graphite and a catalyst. As a catalyst the mixtures of powders of nickel and yttrium hydride $4\text{Ni}/\text{YH}_3$ were used as well as the hydrogenized alloys Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$. The amount of the catalyst was adjusted so to give the yttrium contents in the anode equal to 1 at.%. Experiments were carried out at the helium pressure of 500 Torr and the current of 90 A. Interelectrode distance was maintained in the range of 1–2 mm. Since the use of YH_3 sometimes leads to destruction of an electrode because of emission of high amount of hydrogen, the electrode was previously subjected to dehydrogenation by heating in vacuum at 400°C . Before filling of the reactor with helium the metal-graphite rods were held down to cathode and resistively heated up to $\sim 1000^\circ\text{C}$ at evacuation down to 10^{-2} Torr.

The amount of SWNT in the samples were assessed using the data of their complex study by the methods of electron microscopy, oxidative thermogravimetry, IR and Raman spectroscopy, magnetometry, chemical and X-ray diffraction analyses. The SWNT diameters were determined with the help of Raman spectra by the formula d (nm) = $223.75/\nu$ (cm^{-1}), where ν —the position of the maximum in the region of "breathing mode" [2].

During the synthesis the so called "collar" soot is formed around the cathode. Its amount is 4–5% of the mass of the evaporated anode. The SWNT contents in this soot ranges from 30 to

70 mass % depending on the soot location in the reactor. The amount of the soot on the walls of the reactor is 12–16% of the anode mass, the SWNT contents in the soot $\sim 10\%$.

Experiments, carried out with the use of powders of hydrogenized alloys Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$, show that the arc burns stable and uniformly, the SWNT yield being essentially higher than that in the case of Ni/Y mixtures, and increasing with the increase of Ni contents in the alloy.

The Raman spectrum of "collar" soot produced with the use of Ni_2YH_2 is shown on the fig.1. It evidences the presence of SWNT with the diameters 1.20, 1.28, 1.35, 1.47 and 1.62 nm.

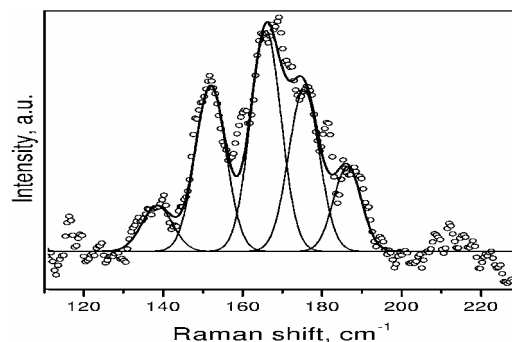


Fig.1. Raman spectrum of the "collar" soot, produced with the use of Ni_2YH_2 .

These data help to determine the types of SWNT formed (fig.2).

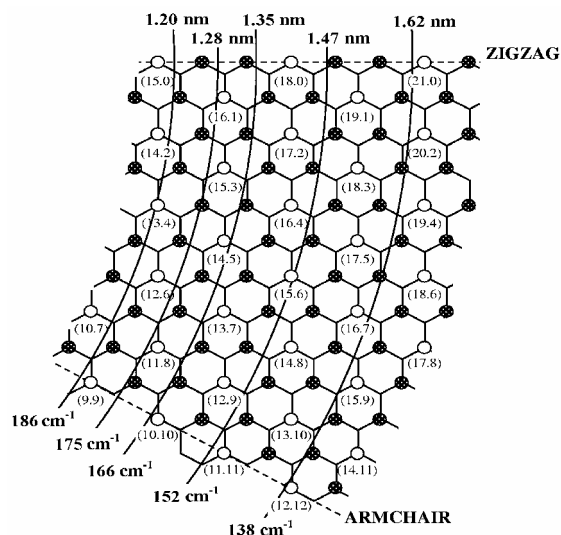


Fig.2. Indices of SWNT produced with the use of Ni_2YH_2 .

* Fax: +7 (096) 515 5420, E-mail: muradyan@icp.ac.ru

The toluene extraction of the soots produced with the use of Ni_2YH_2 showed the presence of fullerenes in the "wall" soot (~1%) and in the "collar" one (~0.1%). This is essentially lower than that in the case of the use of the catalysts Co-Ni (~10 mass %) [2]. This allows one to substantially simplify the purification procedure of SWNT, as the removal of fullerenes is not necessary yet. For dissolution of metal particles the soot was treated with concentrated hydrochloric acid at 85–90°C. To oxidize and remove amorphous carbon it was heated under air. This procedure was multiply repeated, the heating temperature gradually rising from 300 to 500°C (fig.3).

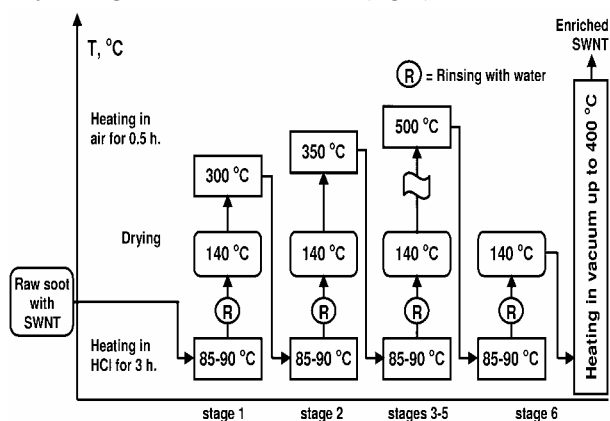


Fig. 3. SWNT purification scheme.

This enrichment scheme allows one to obtain SWNT of the purity of 50–75% depending on the number of purification stages. In the fig.4 the normalized UV spectra of the "wall" soot obtained at various purification stages. One can see that with the increase of the number of purification stages the absorbance due to the presence of SWNT in the sample increases.

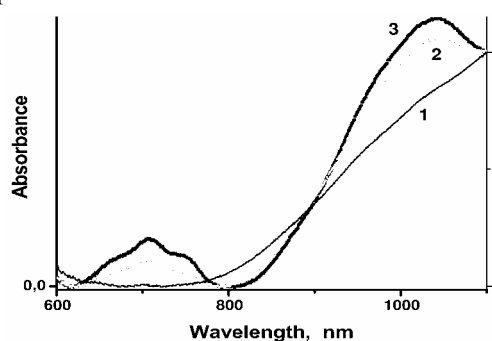


Fig. 4. UV spectra of SWNT suspended in 0.05% water solution of CTAB: 1 – initial "wall" soot, 2 – after 2 purification stages, 3 – after 5 purification stages.

The data of the electron microscopy and oxidative thermogravimetry of one of the purified samples are shown on the figures 5 and 6. An assessment obtained with the use of these data as well as with the account for the data of the other methods listed above allows us to assert, that in the

studied sample the SWNT contents is in the range 70–80 mass %.

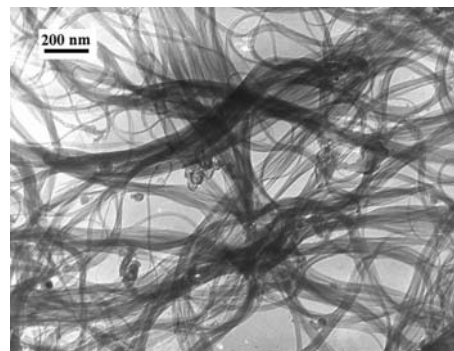


Fig. 5. Micrograph of purified SWNT.

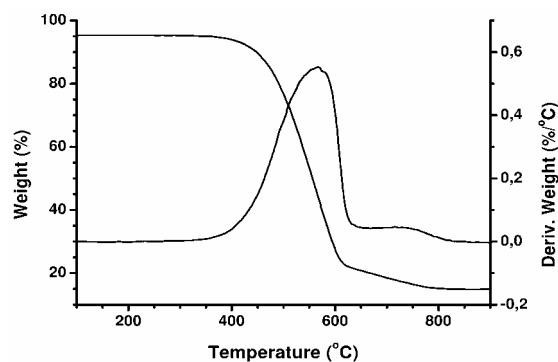


Fig. 6. Oxidative thermogram of enriched SWNT.

CONCLUSIONS

1. The new catalytic systems for the electric arc synthesis of SWNT are proposed. These systems are hydrogenized alloys of nickel and yttrium.
2. It was ascertained that the SWNT yield rises in the sequence: Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$.
3. The scheme of SWNT purification and enrichment is developed.
4. The set of the methods of SWNT attestation is proposed.

The work was performed under the financial support of RFBR, Grants 02-03-33226 and 02-03-32962.

REFERENCES

1. Trefilov V.I., Shchur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Chernogorenko A.V., Pishchuk V.K., Zaginaychenko S.Yu. Fullerenes as a basis for materials of the future. Kiev, 2001, 149 p.
2. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Yu.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obratsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.-J. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi_2 catalysts. Carbon 2003, **41**, 1357.
3. Fang S.L., Rao A.M., Eklund P.C. et al. J.Mater.Res. 1998, **13**, 2405.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С ИТТРИЕМ

Мурадян В.Е.*^{*}, Куюнко Н.С., Фурсиков П.В., Шульга Ю.М., Тарасов Б.П.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным методом получения углеродных одностенных нанотрубок (ОНТ) является электродуговое испарение графита в присутствии металлических катализаторов [1, 2]. Однако до сих пор не определены наиболее оптимальные каталитические системы для синтеза ОНТ и стандартизированы методики их очистки и аттестации. В данном сообщении представлены результаты по синтезу ОНТ с применением новых каталитических систем – сплавов Ni с Y, и обсуждены новые подходы по очистке и аттестации ОНТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза ОНТ в дуговом разряде постоянного тока были использованы графитовые стержни $\varnothing 8 \times 155$ мм с высверленным каналом $\varnothing 4 \times 145$ мм, заполненные смесью порошков графита с катализатором. В качестве катализатора использовали смеси порошков никеля и гидрида иттрия $4\text{Ni}/\text{YH}_3$, а также гидрированные сплавы Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$. Количество катализатора подбирали таким образом, чтобы содержание иттрия в аноде составляло 1 ат.%. Эксперименты проводили при давлении гелия 500 Торр и силе тока 90 А. Межэлектродное расстояние поддерживалось в пределах 1-2 мм. Использование YH_3 иногда приводило к разрушению электрода из-за выделения большого количества водорода, поэтому его дегидрировали путем прогрева в вакууме при 400°C . Перед заполнением реактора гелием металл-графитовые стержни прижимали к катоду и резистивно нагревали до $\sim 1000^\circ\text{C}$ при вакуумировании до 10^{-2} Торр.

Количество ОНТ в образцах оценивали по данным их комплексного исследования методами электронной микроскопии, окислительной термогравиметрии, КР- и УФ-спектроскопии, магнетометрии, химического и рентгенофазового анализа. Диаметры ОНТ определяли из спектров КР по формуле $d(\text{nm}) = 223.75/\nu(\text{cm}^{-1})$, где ν – положение максимума в области "дыхательной моды" [2].

В процессе синтеза вокруг катода образуется "воротниковая" сажа, количество которой

составляет 4-5% от веса испаренного анода. Содержание ОНТ в ней колеблется от 30 до 70 масс.% в зависимости от расположения в реакторе. Количество сажи на стенках реактора составляет 12-16% от веса анода, а содержание ОНТ в саже $\sim 10\%$.

Эксперименты, проведенные с применением порошков гидрированных сплавов Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$, показывают стабильное и равномерное горение дуги. При этом выход ОНТ существенно выше, чем при использовании смесей Ni с Y, и повышается с увеличением количества никеля в сплаве.

Приведенный на рис.1 КР-спектр "воротниковой" сажи, полученной с Ni_2YH_2 , свидетельствует о присутствии ОНТ с диаметрами 1.20, 1.28, 1.35, 1.47 и 1.62 нм.

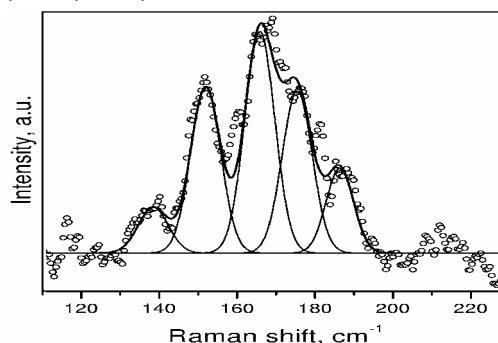


Рис.1. КР-спектр "воротниковой" сажи, полученной с использованием Ni_2YH_2 .

Из этих данных можно определить типы образующихся ОНТ (рис.2).

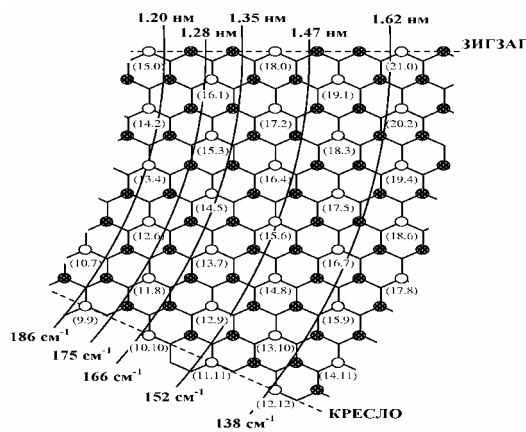


Рис.2. Индексы ОНТ, полученных с использованием Ni_2YH_2 .

* Факс: +7 (096) 515 5420, E-mail: muradyan@icp.ac.ru

Экстракция толуолом саж, полученных с применением Ni_2YH_2 , показала наличие в "пристеночной" саже ~1% фуллеренов и в "воротниковой" саже ~0.1%, что существенно меньше, чем при использовании катализаторов Co-Ni (~10 масс.%) [2]. Это позволяет существенно упростить процедуру очистки ОНТ, поскольку отпадает необходимость удаления фуллеренов. Для растворения металлических частиц сажу обрабатывали концентрированной соляной кислотой при 85-90°C, а для окисления и удаления аморфного углерода нагревали на воздухе. Такую процедуру повторяли многократно, постепенно повышая температуру отжига с 300 до 500°C (рис.3).

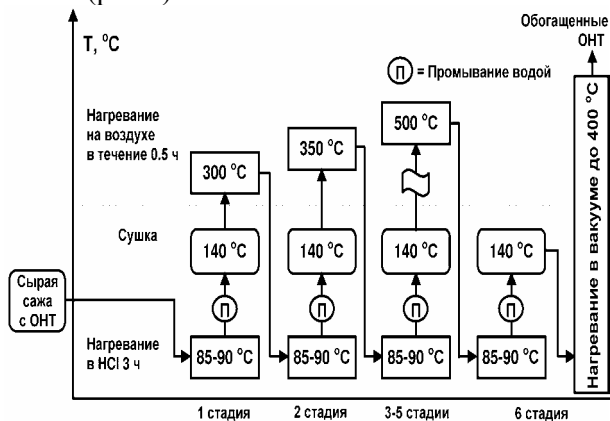


Рис.3. Схема процесса очистки ОНТ.

Такая схема обогащения в зависимости от числа стадий позволяет получать ОНТ чистой 50-75%. На рис.4 представлены нормированные УФ-спектры "пристеночной" сажи на разных стадиях очистки. Видно, что с увеличением числа стадий растет интенсивность поглощения, обусловленная присутствием в образце ОНТ.

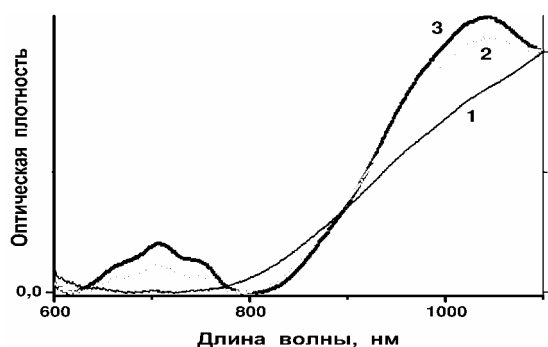


Рис.4. УФ-спектры суспензий в 0.05%-ном водном растворе ЦТАБ: 1 – исходная "пристеночная" сажа, 2 – после 2 стадии очистки, 3 – после 5 стадии очистки.

На рис. 5 и 6 приведены микрофотография и окислительная термограмма одного из очищенных образцов. Оценка, проведенная на основании этих рисунков с учетом данных других вышеперечисленных методов, позволяет нам

утверждать, что в изученном образце содержание ОНТ находится в пределах 70-80 масс.%.

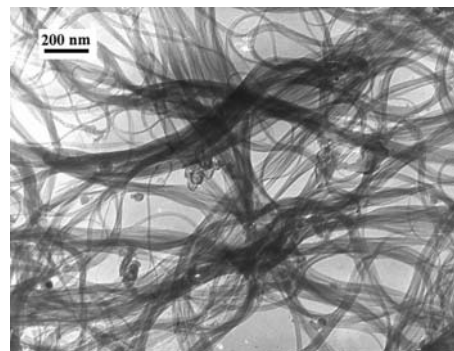


Рис.5. Микрофотография очищенных ОНТ.

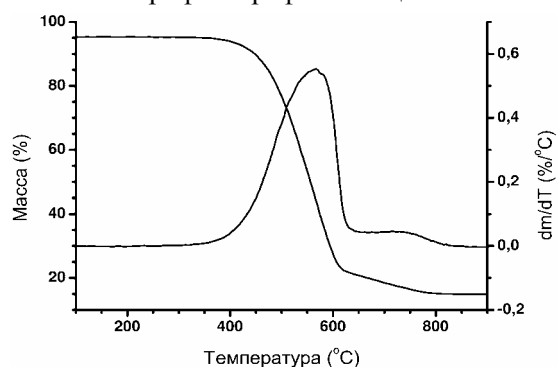


Рис.6. Термограмма окисления обогащенных ОНТ.

ВЫВОДЫ

1. Предложены новые каталитические системы для электродугового синтеза ОНТ – гидрированные сплавы никеля и иттрия.
2. Установлено, что выход нанотрубок повышается в ряду: Ni_2YH_2 , Ni_3YH_2 , $\text{Ni}_7\text{Y}_2\text{H}_2$.
3. Разработана схема обогащения и очистки ОНТ.
4. Предложен комплекс методов для аттестации ОНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 02-03-33226 и 02-03-32962.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пишук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев, 2001, 149 с.
2. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Yu.M., Krinichnaya E.P., Kuyunko N.S., Efimov O.N., Obraztsova E.D., Schur D.V., Maehlen J.P., Yartys V.A., Lai H.-J. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co-Ni and YNi_2 catalysts. Carbon 2003, **41**, 1357.
3. Fang S.L., Rao A.M., Eklund P.C. et al. J.Mater.Res. 1998, **13**, 2405.