

NEW MODEL OF CARBON NANOSTRUCTURES FORMATION

A.I. Kharlamov, N.V. Kirillova

Frantsevich Institute for problems of materials science NASU

Krjijanivskogo str., 3, Kyiv, 03142, Ukraine

Taras Shevchenko National University, Volodymirska str., 61, Kyiv, 03003, Ukraine

At the present, it is known that there are already more than 10 methods following which carbon nanotubes could be obtained, however, several of them only can be important with respect to practical application. Growing interest toward deeper study of carbon nanotubes formation conditions under catalytic decomposition of gaseous hydrocarbons is related to practical as well as theoretical points of view. Pyrolytic decomposition of hydrocarbons method at 600 – 1100 °C in the presence of deposited metallic catalysts, precipitated out of the gas phase or salt solution, being the easiest way is the most suitable for carbon nanotubes formation not only at laboratory level but also at industrial one. At the same time, it is known that carbon nanotubes formed under conditions of low temperature (in comparison, for instance, with high temperature (2000°C) the arc – discharge and the laser methods) hydrocarbon molecules conversion are characterized with the low level of quality because of their high defectiveness and inhomogeneity. Furthermore, morphologic composition of the product obtained using this method is extremely sensitive to the change of chemical nature of a gaseous precursor and a catalyst as well as technological parameters of the process (especially to the temperature, the partial pressure of hydrocarbon, and the rate of supporting gas). Therefore, along with carbon nanostructures the product comprises other carbon materials of various morphology and dimensions. With pyrolysis of, for instance, benzene [1] parallel to the formation of carbon molecules (single-walled, single-cylinder nanotubes with diameter of 1–2 nm) multi-walled, multiple cylinder nanotubes with outer diameter of 30 nm, representing already not molecules but mesodimensional layered systems as well as such graphite-related materials as hollow nano-, submicron and microdimensional filaments, are formed. It is to be noted that if in nanotubes the hollow core is composed of graphene seamless cylinders than in nanofilaments, as a rule, the hollow core is composed of packages of graphene plates oriented perpendicular to the axis of filament. It is substantially that in nanofilaments the hollow core has noticeably larger diameter than that of in nanotubes and walls consisting of stacks of graphene plates are

considerably thicker. For all that it is supposed that nanofilaments are a precursor of sub- and microfilaments the thickening of which takes place due to the precipitation of pyrolytic carbon on the surface of a nanofilament. The morphology of catalytically grown carbon nanostructures depends much on the way in which the catalyst is introduced into the reactor. In particular, when the homogeneous mixture of the gaseous reagent (benzene or acetylene) and the metallic catalyst ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) are used then according [2] carbon nanotubes and short microdimensional filaments with submicron diameter are mainly obtained, whereas, in case of hydrocarbons conversion onto a metallic catalyst deposited on oxides (Al_2O_3 , SiO_2) or coal as single-walled and multi-walled nanotubes as long nano- and microfilaments grow. It is supposed that the nucleation, growth and elongation of carbon nanostructures starts after the reduction stage only, formed of salts, for instance, $\text{Fe}(\text{NO})_3$, metal oxide that usually proceeds at temperatures higher than 900 - 950 °C [2].

At temperatures higher than 1010 - 1050 °C the stage of the thickening due to precipitation of pyrolytic carbon on their surface already prevails over resulting in the formation of sub- and microdimension filaments. In addition, the problem of purification of catalytically synthesized carbon nanotubes is aggravated because the product with different morphology grow simultaneously at the same place of the reactor, whereas, for instance, in the arc – discharge method carbon morphologies are separated in space (fullerenes are on the walls of cooled reactor, carbon multi-walled nanotubes – on the cathode and carbon molecules are mainly in soot surrounding the cathode). Therefore, the question of conditions optimization aimed at more selective conversion of hydrocarbons into a carbon nanotubes morphologically homogeneous and with perfect composition and structure is topical enough. Homogeneous only (metallic and semi-conducting) carbon nanotubes with perfect defect free structure can be characterized with high predictability and reproducibility of their properties and, consequently, raised industrial application of items and materials on their base. Positive resolving of this problem is connected, first of all, to more reliable determination of routes

through which hydrocarbon molecule converts into carbon molecule as well as other carbon nanoscale morphologies.

At the present it is a common notion [1,2] that high rate (more than in 10^6 times exceeds the growth rate of ordinary metallic whiskers [1]) of carbon nanotubes catalytic growth (approximately 5 mkm/min) is related to that they are formed following vapor – liquid – solid (VLS) mechanism. At the same time it is supposed that the role of a precursor of metalcontaining inclusions, which are often observed on the tops of many carbon nanostructures by means of transition electron microscopy (TEM), are played by liquid catalytically active nanocentre corresponding to the low temperature eutectic, for instance, FeC. Noticeable promoting action of sulfur on the growth and especially on the elongation of carbon nanostructures within the framework of this mechanism is explained by the formation of the yet more lower temperature FeS eutectic. Carbon atoms are considered to be the only growing element of as carbon macromolecule and multi-walled as nano- and microdimensional filaments with the hollow core. In accordance with VLS mechanism, carbon formed during catalytic destruction of strong (especially in acetylene) C – C bonds in vaporous hydrocarbon at temperatures higher than 600 °C, first, dissolves into a metallic catalyst nanoparticle with formation of eutectic solution and then re-precipitates on its surface forming again less strong C – C bonds in the structure of multilayered hexagonal network. Consequently, in the thermodynamic respect this route of conversion, in particular, acetylene molecule into carbon molecule is not justified enough. In the framework of VLS mechanism it is also not possible to describe the fact of polynuclear aromatic hydrocarbons formation on the surface of carbon nanostructures [3-5] that undoubtedly points out at existence of parallel route of hydrocarbon molecules conversion. Besides, the both experimental facts (high rate of nanotubes growth and metallic inclusions on the tops of nanotubes) are not enough convincing arguments of VLS mechanism realization. In fact, it is difficult to imagine that at growth temperatures of carbon nanostructures, which sometimes are close

to 600 °C, an iron – containing particle (T_{melt} of iron is 1569°C) is in molten state. Moreover, metallic particles also are not always detected on the tops of nanotubes and, especially, single-walled nanotubes [1].

Fundamentally different route of extremely fast proceeding process of hydrocarbon molecule conversion into carbon molecule as well as into other carbon nanostructures is proposed by us. The stages of as hydrocarbon decomposition to carbon as the formation of the liquid metal - containing nanocentre are not considered as intermediate ones during the formation of carbon molecule. All carbon nanostructures as well as soot (as graphite nanocrystallites and agglomerates of unfinished nanostructures) are formed running through the stage of hydrocarbon molecule activation only, but not its pyrolysis or more exactly cracking till a carbon. Proposed model allows for the first time to describe naturally the mechanism of hydrocarbon electro-donor molecule conversion into extremely electron deficient carbon molecules. The latter, as resonant structures, are characterized with high degree conjugation of the double and single bonds, however, because of absence of atoms complanarity the electron deficiency of molecules changes and, in particular, increases when pyramidalization of sp^2 – bond decreases.

References

1. Endo M., Takeuchi K., Kobori K. et. al. Pyrolytic carbon nanotubes from vapour-growth carbon fibers. *Carbon*. 1995; 33: 873-881
2. Biro P., Bernardo C. A., Tibbetts G.G., Lambin Ph. Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins Differing Applications? Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 2000, 372, 366p
3. Chung D.D.L. in Biro P., Bernardo C. A., Tibbetts G.G., Lambin Ph. (eds.). Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins Differing Applications? Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 2000; 372: 275-288
4. Shui X., Frysz C.A., Chung D.D.L. *Carbon*. 1995; 33 (12): 1681-1698
5. Carneiro O.S., Covas J.A., Bernardo C.A., Galderia G., van Hattum F.W.J., Ting J.M. *Composites Science and Technology*. 1998: 58: 401-407.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

А. И. Харламов, Н.В.Кириллова

Институт проблем материаловедения им.Францевича НАН Украины,
ул.Кржижановского, 3, Киев, 03142 Украина
Национальный университет им. Тараса Шевченко, ул.Владимирская, 64,
Киев, 03003 Украина

В настоящее время известно уже более 10 методов получения углеродных нанотрубок, однако лишь только несколько из данных методов могут быть важны в практическом отношении. Возрастающий интерес к более детальному изучению условий образования углеродных нанотрубок при каталитическом разложении газообразных углеводородов связан как с практической, так и теоретической точек зрения. Метод пиролизического разложения углеводородов при 600-1100°C в присутствии нанесенных металлических катализаторов, осаждаемых из газовой фазы либо из растворов солей, как наиболее простой метод является наиболее приемлемым для получения углеродных нанотрубок не только в препаративных, но и в промышленных количествах. Вместе с тем, известно, что углеродные нанотрубки, формируемые в условиях низкотемпературного (по сравнению, например, с высокотемпературным (2000°C) электродуговым или лазерным методами) превращения молекул углеводородов, характеризуются чрезвычайно низким качеством структуры из-за высокой их дефектности и неоднородности. Кроме того, морфологический состав получаемого в данном методе продукта чрезвычайно чувствителен к изменению химической природы газообразного прекурсора и катализатора, а также технологических параметров процесса (особенно к температуре, парциальному давлению углеводорода и скорости газ-носителя). поэтому наряду с углеродными нанотрубками он содержит и другие углеродные материалы самой разнообразной морфологии и размеров. При пиролизе, например, бензола [1] параллельно с формированием углеродных молекул (одностенных, одноцилиндровых, нанотрубок диаметром 1-2нм), образуются многостенные, многоцилиндровые, нанотрубки с внешним диаметром до 30нм, представляющие собой уже не молекулы, а мезоразмерные слоевые системы, а также такие графитородственные материалы, как полые нано-, субмикро- и микроразмерные волокна. Отметим, что если в

нанотрубках поляя сердцевина образована графеновыми безшовными цилиндрами, то в нановолокнах, как правило, пакетами графеновых пластин, расположенных перпендикулярно оси волокна. Существенно, что в нановолокнах поляя сердцевина заметно большего диаметра, чем в нанотрубках, а стенки, состоящие из стопок графеновых пластинок, значительно более толстые. При этом считается, что нановолокна являются прекурсором суб- и микрволокон, утолщение которых происходит за счет осаждения на поверхности нановолокна пиролизического углерода. Морфология каталитически растущих углеродных наноструктур существенно зависит также от способа введения катализатора в реактор. В частности, при использовании гомогенной смеси газообразных реагента (бензола или ацетилен) и металл-органического катализатора ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) формируются, согласно [2], в основном углеродные нанотрубки и короткие, микроразмерные волокна с субмикронным диаметром, тогда как в случае превращения данных углеводородов на металлическом катализаторе, нанесенном на оксиды (Al_2O_3 , SiO_2) или уголь, растут, как одностенные и многостенные нанотрубки, так и длинные нано- и микрволокна. При этом считается, что зарождение, рост и удлинение углеродных наноструктур начинается только после стадии восстановления, образующегося из солей, например $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, оксида металла, что обычно происходит при температурах выше 900-950°C [2]. При температурах выше 1020 - 1050°C превалирует уже стадия утолщения наноструктур за счет осаждения на их поверхности пиролизического углерода, что приводит к формированию суб- и микроразмерных волокон. К тому же, проблема очистки каталитически синтезируемых углеродных нанотрубок усугубляется еще и тем, что разные морфологии продукта растут одновременно в одной и той же части реактора, тогда как, например, в электродуговом методе углеродные морфологии пространственно разделены (фуллерены на стенках

охлаждаемого реактора, углеродные многоцилиндровые нанотрубки - на катоде, а углеродные молекулы в основном в саже, окружающей катод). Поэтому вопрос оптимизации условий для более селективного превращения углеводорода в углеродную нанотрубку, однородную по морфологии и совершенную по составу и структуре, является достаточно актуальным. Только однородные (металлические или полупроводниковые) углеродные нанотрубки с совершенной бездефектной структурой могут характеризоваться высокой предсказательностью и воспроизводимостью их свойств, а, следовательно, и возрастающим технологическим использованием изделий и материалов на их основе. Успешное решение этой проблемы связано, в первую очередь, с более достоверным определением маршрутов превращения молекул углеводорода как в углеродную молекулу, так и в другие морфологии углерода.

В настоящее время принято считать [1,2], что высокая скорость (более чем в 10^6 раз превосходит скорость роста обычных металлических усов) каталитического роста углеродных нанотрубок (примерно $5\text{ мкм}/\text{мин}$) связана с тем, что они образуются по механизму пар-жидкость-твердое тело (ПЖТ). При этом принимается, что прекурсором металл-содержащих включений, часто обнаруживаемых на вершинах многих углеродных наноструктур посредством ТЕМ наблюдений, является жидкий каталитически-активный наночастица, отвечающий низкотемпературной эвтектике, например, Fe-C. Заметное промотирующее действие серы на рост и особенно удлинение углеродных наноструктур в рамках данного механизма объясняется образованием еще более низкоплавкой Fe-S эвтектики. Атомы углерода, считаются единственным элементом роста как углеродной макромолекулы и многоцилиндровых нанотрубок, так и нано-, и макроразмерных волокон с поллой сердцевиной. В соответствии с ПЖТ механизмом, углерод, образуемый при каталитической деструкции прочных (особенно в ацетилене) C-C- связей в парообразном углеводороде при температурах выше 600°C , вначале растворяется в наночастице металлического катализатора с образованием эвтектического раствора, а затем пересаживается на его поверхности, вновь образуя, но уже несколько менее прочные связи C-C в структуре монослойной гексагональной сетки. Следовательно, в термодинамическом

отношении данный маршрут превращения, в частности, молекулы ацетилена в углеродную молекулу не является достаточно обоснованным. В рамках ПЖТ механизма не может быть также описан факт образования полиядерных ароматических углеводородов и не только на поверхности углеродных наноструктур [3-5], что, несомненно, указывает на существование параллельного маршрута превращения молекул углеводородов. Кроме того, оба основных экспериментальных факта (высокая скорость роста и металлические включения на вершинах нанотрубок) являются также недостаточно убедительными аргументами реализации ПЖТ механизма. Действительно, трудно представить, что при температурах роста углеродных наноструктур, иногда близких к 600°C , железосодержащая частица (Тпл. железа - 1569°C) находится в расплавленном состоянии. Более того, металлические частицы также не всегда обнаруживаются на вершинах нанотрубок и, в особенности, однослойных нанотрубок [1].

В данном сообщении нами предлагается и обсуждается принципиально иной маршрут столь быстро протекающего процесса превращения молекул углеводорода как в углеродную молекулу, так и в другие углеродные наноструктуры. Стадии как разложения углеводорода до углерода, так и образования жидкого металлсодержащего наночастицы не рассматриваются в качестве промежуточных при формировании углеродных молекул. Все углеродные наноструктуры, а также сажа (как нанокристаллики графита и агломераты недоразвитых наноструктур), образуются через стадию только активации, но не пиролиза (или точнее крекинга) молекулы углеводорода. Предлагаемая модель позволяет впервые органично описать механизм превращения электроннодонорных молекул углеводородов в необычайно электроннодефицитные углеродные молекулы. Последние как резонансные структуры характеризуются высокой степенью сопряженности двойных и ординарных связей, однако из-за отсутствия копланарности атомов электроннодефицитность молекул изменяется и, в частности, возрастает по мере уменьшения в них пирамидализации sp^2 -связей.