

# OBTAINING OF CARBON NANO-SCALE STRUCTURES BY CATALYTIC PYROLYSIS OF TOLUENE

**Silenko P.M., Shlapak A.N., Kaverina S.N., Schur D.V., Firstov S.A., Skorokhod V.V.**  
Institute for Problems of Materials Science, 3 Krzyzanovsky st., Kyiv, 03142, Ukraine

## Introduction

Till now in a world the interest to problems of obtaining and application of carbon nano-scale materials, including carbon nanotubes (CNT), does not decrease [1-2].

Alongside with development of methods of synthesis of CNT the investigators search constantly for ways of effective application of these new materials in practice. So, the experts of many countries consider, that to the most perspective ranges of application CNT concern an electron technology (diodes, transistors, integrated plans, flat displays etc.), power engineering (secondary generators of gases, lithium electrical supplies), analytical technique (sensors, sondes of microscopes), structural materials (composites) and others ranges [3-4].

Among many methods of synthesis of CNT most spread and most explored is evaporation of a graphite electrode in helium plasma of electric arc discharge. By this method CNT were obtained for the first time [5]. It allows to obtain both one-wall, and multiwall nanotubes, using manifold catalytic agents. At the same time this method has also such essential restrictions, as necessity of application of high electrical load equipment, complexity of control of parameters of process and impossibility of its use for continuous manufacture of nanotubes.

Attractive and one of the most perspective methods of manufacture of CNT is also method of chemical vapor deposition (CVD a method). The method is rather simple and at the same time uncloses broad possibilities for obtaining carbon nanotubes both in laboratory, and in industrial requirements.

Carbon nanotubes are produced by CVD method, in basic, from acetylenes [6]. Apply to these purposes also CO [7] and other carbon containing chemical combinations. Practically there are missing the literary data about synthesis of CNT from toluene, and only in separate publications [8-9] is mentioned a possibility of nanotubes obtaining from this hydrocarbon, nevertheless in them there are any data about parameters of process and property of obtained CNT. Therefore authors of presented job have used this substance for examination of process of

synthesis of carbon nano-scale materials, in particular, CNT.

## Results and discussion

Examination of samples of a synthesized material conducted on transmission electron microscope (TEM) JCM 100CX. The analysis of results of examination of temperature effect on process of synthesis carbon nano-scale materials showed, that at temperature 700 °C the obtained material represents by itself carbon particles of different sizes and shape. At temperature 800 °C among carbon particles, which are combined in aggregates, are presented single multi-wall nanotubes.

With temperature rise up to 850-900 °C the mixture of carbon particles and nanotubes is observed, and nanotubes in one cases joint with a massive concentration of a mixture carbon particles, in others - have the manifold geometrical shape, namely: direct and arched, nanotubes of the spiral shape the bent bands, which, are more probable than everything, consist from nanotubes.

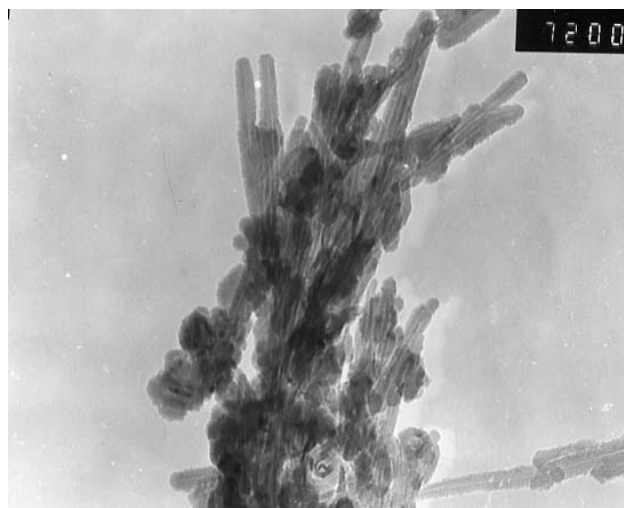


Fig. 1. Cylindrical and polyhedral CNT

In some samples we have observed multi-wall nanotubes in which the cross-section looks like both circle, and hexagon (fig. 1).

Presence of nanotubes of the polyhedral shape for the first time has discovered by Gogotsi with the colleagues [10]. With temperature rise up to 1000 °C we observed occurrence of cylindrical

nanotubes, which ends have the cone-shaped shape. Results of CNT synthesis at 1150 °C testify to formation as nanotubes, and formations by elongated shape. It is most probable, that it is ingots of cast iron, which, according to the phase diagram Fe-C, is obtained at temperature 1137 °C. Characteristically, that at this temperature of synthesis the nanotubes, in basic, have Y - the similar shape (fig. 2).



Fig. 2. CNT of the Y-similar shape

In a temperature range 800 -1000 °C except for nanotubes the carbon polyhedrons are synthesized also.

Except for a mixture of particles of carbon and nanotubes were explored as well film, which were deposited on walls of a reactive vessel during synthesis process. The structure of carbon films a little than differs from such for a material of synthesis of nanotubes. So, at catalytic pyrolysis of toluene, it is necessary to take into account processes both on a surface of the Fe-catalytic agent, and in volume of the cabinet of synthesis. The similar deductions were made also in the paper [11], in which the authors explored pyrolysis of acetylene.

### Conclusion

1. By catalytic pyrolysis of toluene are obtained multi-wall carbon nanotubes of the manifold geometrical shape: cylindrical and hexahedral, rectilinear and curvilinear, and also Y-similar.

2. By an optimal temperature gamut of synthesis nanotubes from toluene with application Fe catalytic agent is 800-900 °C.

3. By a method of catalytic thermal decomposition of toluene were synthesized both nanotubes mixture with carbon particles, and dense film of ranked structure.

4. The yields of toluene pyrolysis in a temperature range 600-800 °C consist of amorphous carbon. The occurrence in a gas phase of ranked carbon, which deposits as a film on walls of a reactive vessel, testifies to diffusion of atoms of the catalytic agent in a gaseous fluid at high temperatures (above 1000 °C).

### References

1. Skorokhod V.V. etc. Nanocrystal materials - Kiev, 1998, 198 P.
2. V.I. Trefilov, D.V. Shur, B.P. Taracov etc. Fullerenes - basis of materials of the future. K., 2001, 148 P.
3. Э.Г. Crawfishes Chemistry and application of carbon nanotubes // Successes of chemistry.-2001.-70 (10), PP. 934-973.
4. A.B.Yeletsy. Carbon nanotubes and their emissive properties // Successes of physical sciences -2002-Vol. 172- № 4-PP. 401-438.
5. Iijima S. // Nature.-1991.-Vol.354.- P. 56
6. Hemadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Bernaerts D., Lukas A.A. // Carbon.-1996.-Vol. 34.-P. 1249.
7. W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis and R. E. Smalley Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO ", Chem. Phys. Letters 350, 6-10 (2001).
8. Pat. 6333016 USA, IC<sup>3</sup> D01F 009/127. Method of producing carbon nanotubes / Resasco , et al. - Publ. 25.12.2001.
9. Pat. 5165909 USA, IC<sup>3</sup> D01F 009/127. Carbon fibrils and method for producing same ./ Tennent , et al.- Publ. 24.12.1992.
10. Yury Gogotsi, Joseph A.Libera, Nikolay Kalashnikov, Masahiro Yoshimura. Graphite Polyhedral Crystals // Science.-2000.-Vol. 290.-PP. 317-320.
11. D.V. Schur, Z.A. Motysina, S.Yu. Zaginaichenko, NATO Science Series, Vol.82, 2002, PP.235-243.

# ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ТОЛУОЛА

**Силенко П.М., Шлапак А.Н., Каверина С.Н., Щур Д.В., Фирстов С.А., Скороход В.В.**

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина

## Введение

До настоящего времени в мире не уменьшается интерес к вопросам получения и применения углеродных наноразмерных материалов, в том числе и углеродных нанотрубок (УНТ) [1-2].

Наряду с разработкой способов синтеза УНТ исследователи постоянно ищут пути эффективного применения этих новых материалов на практике. Так, специалисты многих стран считают, что к наиболее перспективным областям применения УНТ относятся электронная техника (диоды, транзисторы, интегральные схемы, плоские дисплеи и др.), энергетика (аккумуляторы газов, литиевые источники тока), аналитическая техника (сенсоры, зонды микроскопов), конструкционные материалы (композиты) и т. п. [3-4].

Среди методов синтеза УНТ наиболее распространенным и наиболее исследованным является распыление графитового электрода в гелиевой плазме электродугового разряда. Этим методом УНТ были получены впервые [5]. Он позволяет получать как одностенные, так и многостенные нанотрубки, при использовании разнообразные катализаторов. В то же время этот метод имеет и такие существенные ограничения, как необходимость применения энергоемкого оборудования, сложность управления параметрами процесса и невозможность его использования для непрерывного синтеза нанотрубок.

Привлекательным и одним из наиболее перспективных методов изготовления УНТ является также метод газофазного химического осаждения. Метод довольно простой и в то же время открывает широкие возможности для получения углеродных нанотрубок как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Углеродные нанотрубки синтезируют, в основном, из ацетилена [6]. Применяют для этих целей также оксид углерода [7], и другие углеродсодержащие химические соединения. Практически отсутствуют литературные данные о синтезе УНТ из толуола, и лишь в

отдельных работах [8-9] упоминается о возможности получения нанотрубок из этого углеводорода, тем не менее в них отсутствуют какие-либо данные о параметрах процесса и свойства УНТ. Поэтому авторы данной работы использовали именно это вещество для исследования процесса синтеза углеродных наноразмерных материалов, в частности, УНТ.

## Результаты и их обсуждение

Исследование образцов синтезированного материала проводили на трансмиссионном электронном микроскопе JCM 100CX. Анализ результатов исследования влияния температуры на процесс синтеза углеродных наноразмерных материалов показывает, что при температуре 700 °С полученные образцы представляли собою углеродные частички разных размеров и формы. При температуре 800 °С среди углеродных частичек, объединенны в агрегаты, встречаются одиночные многостенные нанотрубки.

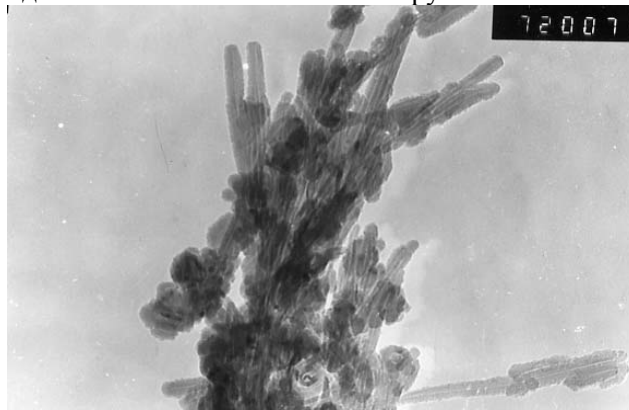


Рис. 1. Цилиндрические и многогранные УНТ.

С повышением температуры до 850-900°С наблюдается смесь углеродных частичек и нанотрубок, причем нанотрубки в одних случаях соединенные с массивным сосредоточением смеси углеродных частичек, в других - имеют разнообразную геометрическую форму, а именно: прямые и дугообразные, нанотрубки спиральной формы, согнутые полосы, которые, вероятнее всего, состоят из сростков нанотрубок. В некоторых образцах осадка наблюдали сростки нанотрубок, причем в поперечном сечении

нанотрубки имеют как круг, так и шестиугольник (рис.1).

Наличие нанотрубок многогранной формы отмечал Гогоци с коллегами [10]. С повышением температуры до 1000 °С наблюдали появление цилиндрических нанотрубок, концы которых имеют конусообразную форму. Результаты синтеза УНТ при 1150 °С свидетельствуют об образовании как нанотрубок, так и образований удлиненной формы. Наиболее вероятно, что это слитки чугуна, который, согласно диаграмме состояния Fe-C, может образовываться при температуре 1137 °С. Характерно, что при этой температуре синтеза нанотрубки, в основном, имеют Y – подобную форму (рис.2).



Рис. 2. УНТ Y–подобной формы.

В температурном диапазоне 800 –1000 °С кроме нанотрубок синтезируются также углеродные многогранники.

Кроме смеси частичек углерода и нанотрубок исследовали также и пленки, которые осаждались на стенках реактора в процессе синтеза нанотрубок. Структура углеродной пленки мало чем отличается от такой для материала синтеза нанотрубок. Итак, при каталитическом пиролизе толуола, необходимо учитывать процессы как на поверхности Fe-катализатора, так и в объеме камеры синтеза. Подобные выводы были сделаны также в работе [11], в которой авторы исследовали особенности взаимодействия катализаторов с углеродом.

## Выводы

1. Каталитическим пиролизом толуола получены многостенные углеродные нанотрубки разнообразной геометрической формы: цилиндрические и шестигранные, прямолинейные и криволинейные, а также Y-подобные.

2. Оптимальным температурным диапазоном синтеза нанотрубок из толуола с применением Fe катализатора есть 800-900 °С.

3. Методом каталитического термического разложения толуола были синтезированы как смесь нанотрубок с углеродными частичками, так и плотные пленки упорядоченной структуры.

4. Продукты пиролиза толуола в температурном диапазоне 600-800 °С состоят из аморфного углерода. Появление в газовой фазе упорядоченного углерода, который осаждается в виде пленки на стенках реактора, свидетельствует о диффузии атомов катализатора в газовую среду при высоких температурах (выше 1000 °С).

## Литература

1. Скороход В.В. и др. Нанокристаллические материалы - Киев, 1998, 198с.
2. В.И.Трефилов, Д.В.Щур, Б.П.Тарасов и др.. Фуллерены - основа материалов будущего. К., 2001, 148 с.
3. Э.Г. Раков Химия и применение углеродных нанотрубок//Успехи химии.-2001.-70 (10), с.934-973.
4. А.В.Елецкий. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства//Успехи физических наук.-2002.-том 172.-№ 4.-С. 401-438.
5. Iijima S.//Nature.-1991.-Vol.354.- P. 56
6. Hemadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Bernaerts D., Lukas A.A. //Carbon.-1996.-Vol. 34.-P. 1249.
7. W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis and R. E. Smalley Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO", , *Chem. Phys. Letters* 350, 6-10 (2001).
8. Пат. 6333016 США, МКИ D01F 009/127. Method of producing carbon nanotubes. Заявл.03.09. 1999, Оpubл. 25.12.2001.
9. Пат. 5165909 США, МКИ D01F 009/127. Carbon fibrils and method for producing same. Заявл. 01/10/1990, Оpubл. 24.12.1992.
10. Yury Gogotsi, Joseph A.Libera, Nikolay Kalashnikov, Masahiro Yoshimura. Graphite Polyhedral Crystals//Science.-2000.-Vol. 290.- P. 317-320.
11. D.V. Schur, Z.A. Matysina, S.Yu.Zaginaichenko, NATO Science Series, V. 82, 2002, PP.235-243.