

SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES BY ETHYLENE PYROLYSIS OVER LaNi_5 POWDERS

^aVolodin A.A., ^aFursikov P.V., ^aIvanov A.V., ^bSchur D.V., ^{*a}Tarasov B.P.

^aInstitute of Problems of Chemical Physics of RAS,
18, Institutskii prosp, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation

^bInstitute for Problems of Materials Science of Ukrainian Academy of Sciences,
3, Krzhizhanovsky str., Kiev, 03142, Ukraine

Introduction

Carbon nanostructures (CNS)—graphite nanofibers and nanotubes attract great interest due to their unique physico-chemical properties [1]. One of the most widely used method of their synthesis is the pyrolysis of various hydrocarbons over metal catalysts, particularly—over powders of transition metals—Fe, Co, Ni [1–3].

Powders of intermetallic compounds based on 3d-metals also can serve as catalysis of nucleation and growth of CNS. As long as hydride-forming intermetallides of the LaNi_5 type are widely used as hydrogen storage materials [4] and CNS are considered as perspective materials for hydrogen sorption [5], one might expect that the metal-carbon composition based on the materials hetherto would be of certain interest for reversible hydrogen storage.

Experimental section

Pyrolysis of ethylene was carried out in a quartz flow gas reactor at 0.1 MPa. A gas mixture $\text{C}_2\text{H}_4:\text{Ar} = 2:5$ was used as a feed. A powder of the catalyst LaNi_5 having particle size 1–10 μm was prepared by hydride dispersion of an alloy regulus. This powder was placed in a quartz boat and entered inside the reactor. The mass of the powder was the same in all experiments and equal to 100 mg. During the process the following parameters were controlled: the temperature (with the precision 5°C), the feed flow rate (0.14 l/min) and the duration of the process (1 h).

Results and discussion

A notable formation of pyrolytic carbon on the surface of LaNi_5 begins at 400°C. Over 800°C the thermal cracking of ethylene mostly in the gas phase takes place with the yield of tar products, condensed aromatics and pyrolytic carbon deposited on cold parts of the reactor. The mass of the soot formed on the powder essentially depends on the temperature in the reactor (Tabl. 1, Fig. 1).

Table 1. Mass of the formed soot at various temperatures of pyrolysis.

T, °C	Soot mass, g	T, °C	Soot mass, g
400	0.007	650	0.188
450	1.036	700	0.100
500	1.374	750	0.067
550	0.822	800	0.026
600	0.386		

The maximal yield of carbon nanostructures was observed in the temperature range 450–550°C.

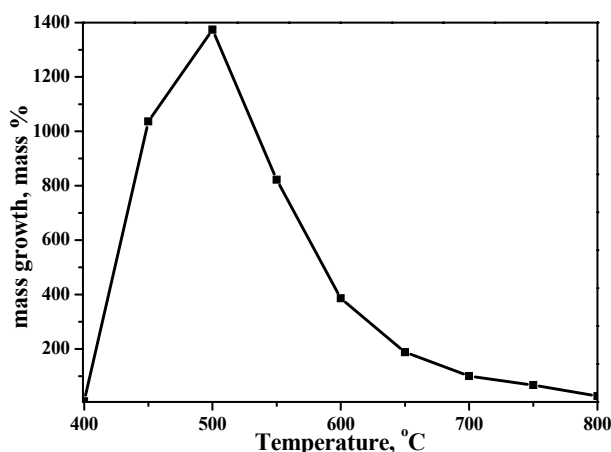


Fig. 1. Temperature dependence of the soot mass growth.

Elemental analysis data for the set of samples obtained at various temperatures are shown in the Tabl. 2. These data evidence that the hydrogen contents in the synthesis products doesn't exceed 1.5%, the Ni:La ratio being close to the initial contents of the intermetallide.

Table 2. Elemental analysis data of pyrolysis products.

T, °C	C	H	La	Ni
500	93	1	2	4
550	87	1.5	4	7
600	79	1	6	13
650	72	1	9	16
750	66	1	10	21

* Fax: 7(096)5153588 E-mail: btarasov@icp.ac.ru

Oxidative thermogravimetry shows that the pyrolysis products oxidize within the temperature range from 400 to 750°C by 2 steps (Fig. 2), while the break point on thermogravimetric curves depending on the pyrolysis conditions and shifting to higher temperatures (from 650 to 715°C) as the synthesis temperature increases.

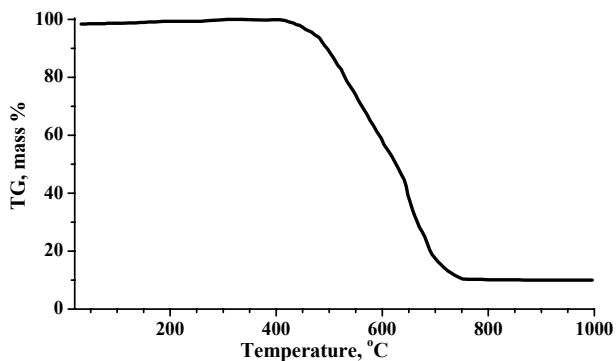


Fig. 2. Curve of weight loss on air for the sample obtained at 500°C (heating rate is 10⁰/min).

X-ray diffraction analysis of the pyrolysis products evidences the presence in their contents of Ni metal particles ($d = 2.04, 1.76 \text{ \AA}$), lanthanum carbide LaC_2 ($d = 3.40, 2.12 \text{ \AA}$) and graphite ($d = 3.36 \text{ \AA}$), with the contents of these particles increasing as the pyrolysis temperature increasing (Fig. 3).

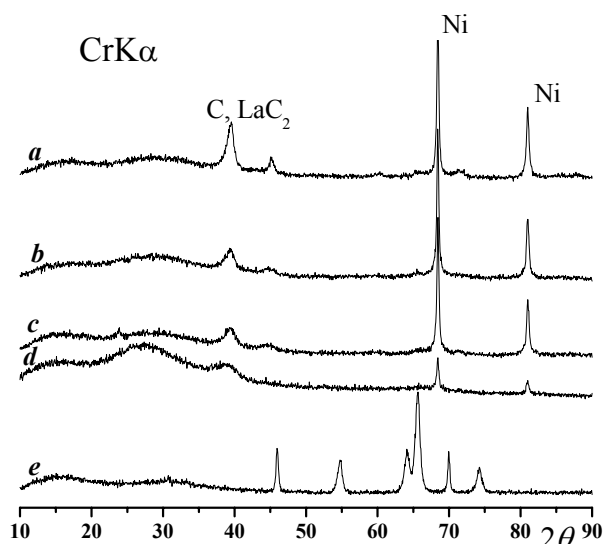


Fig. 3. X-ray diffraction data of the pyrolysis products obtained at various temperatures: *a* – 750°C; *b* – 650°C; *c* – 500°C; *d* – 450°C. For comparison the diffractogram of the initial LaNi_5 is shown (*e*).

TEM image of one of the samples is presented on Fig. 4. One can see here that the pyrolysis products contain hollow carbon nanofibers with the outer diameter of from 10 to 30 nm, metal particles on the ends and bents of the nanofibers, amorphous

and graphitized carbon as well as large particles of the metal phase (would be LaNi_5).

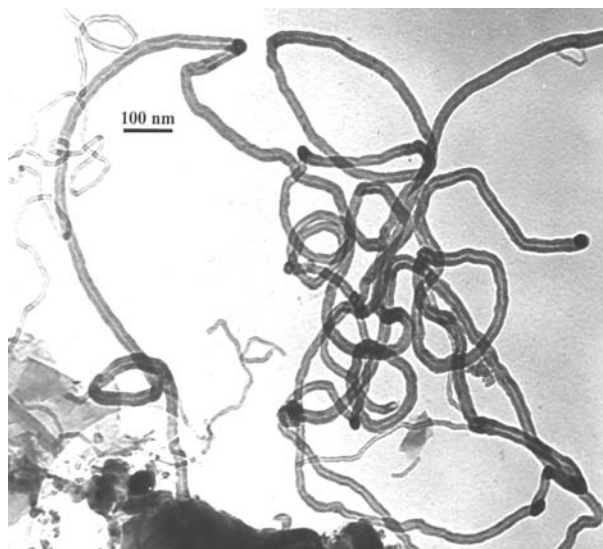


Fig. 4. TEM image of pyrolysis products.

Conclusions

1. LaNi_5 powder is an effective catalytic system for the synthesis of carbon nanostructures by ethylene pyrolysis.
2. At catalytic pyrolysis of ethylene the yield of carbon nanofibers reaches the maximal value at 500°C.
3. The diameter of carbon nanofibers is determined by the size of Ni particles (on the surface of LaNi_5).

This work was performed under the financial support of Russian Foundation for Basic Research (Grants 02-03-32962 and 03-03-06565).

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: ADEF 2001.
2. Iijima S., Ichichashi T. Nature, 1993; 363: 603.
3. Bethune D.S., Kiang C.H., deVries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Nature, 1993; 363: 605.
4. Tarasov B.P., Shilkin S.P. Zh. prikladnoi khimii, 1995; 68(1): 21–26.
5. Tarasov B.P., Goldshleger N.F., Moravsky A.P. Russ. Chem. Rev., 2001; 70(2): 131–146.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПИРОЛИЗОМ C₂H₄ НА ПОРОШКАХ LaNi₅

^aВолодин А.А., ^aФурсиков П.В., ^aИванов А.В., ^bЩур Д.В., ^aТарасов Б.П.

^aИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Россия, Московская область, Черноголовка, Институтский проспект, 18

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

Введение

Углеродные наноструктуры (УНС) — графитовые нановолокна и нанотрубки — привлекают к себе пристальное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1]. Одним из наиболее распространенных методов их синтеза является пиролиз углеводородов на металлических катализаторах, в частности — на порошках переходных металлов — Fe, Co, Ni [1–3].

Порошки интерметаллических соединений на основе 3d-металлов также могут являться катализаторами образования и роста УНС. Поскольку гидридообразующие интерметаллиды типа LaNi₅ широко используются в качестве аккумуляторов водорода [4], а углеродные наноструктуры рассматриваются как перспективные материалы для сорбции водорода [5], то можно ожидать, что металл-углеродные композиции на их основе могут представлять значительный интерес для обратимого хранения водорода.

Методика эксперимента

Пиролиз этилена проводился в кварцевом проточном реакторе при 0.1 МПа. Порошок катализатора LaNi₅ со средним размером частиц 1–10 мкм получали гидридным диспергированием королька сплава и помещали в кварцевой лодочке в реактор. Навеска катализатора во всех опытах была постоянной и составляла 100 мг. В ходе реакции контролировались: температура (с точностью 5°C), состав газовой смеси (смесь C₂H₄:Ar=2:5), скорость потока (0.14 л/мин) и продолжительность процесса (1 ч).

Результаты и обсуждение

Заметное образование сажи на поверхности LaNi₅ начинается при температуре 400°C. Выше 800°C происходит термическое разложение этилена преимущественно в газовой фазе с образованием смоляного конденсата и пироуглерода, имеющего форму черных

зеркальных игольчатых кристаллов. Масса сажи, образующейся на металлическом порошке, существенным образом зависит от температуры в реакторе (табл. 1, рис. 1).

Табл. 1. Масса образующейся сажи при различных температурах пиролиза.

T, °C	Масса сажи, г	T, °C	Масса сажи, г
400	0.007	650	0.188
450	1.036	700	0.100
500	1.374	750	0.067
550	0.822	800	0.026
600	0.386		

Наибольший выход углеродных наноструктур наблюдается в интервале температур 450–550°C.

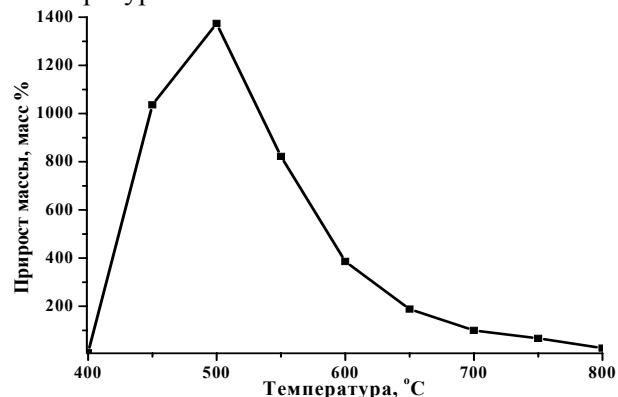


Рис. 1. Прирост массы сажи при разных температурах пиролиза.

Элементный анализ образцов, полученных при разных температурах, представлен в табл.2. Из этих данных следует, что содержание водорода в продуктах синтеза не превышает 1.5 %, соотношение Ni:La близок к исходному составу интерметаллида.

Окислительная термогравиметрия показывает, что продукты пиролиза окисляются в интервале температур от 400 до 750°C в 2 стадии (рис. 2). При этом точка излома на термогравиметрических кривых зависит от условий пиролиза и при повышении

* Факс: 7(096)5153588 E-mail: btarasov@icp.ac.ru

температуры синтеза смещается в сторону более высоких температур (от 650 до 715°C).

Табл. 2. Результаты химического анализа продуктов пиролиза.

T, °C	C	H	La	Ni
500	93	1	2	4
550	87	1.5	4	7
600	79	1	6	13
650	72	1	9	16
750	66	1	10	21

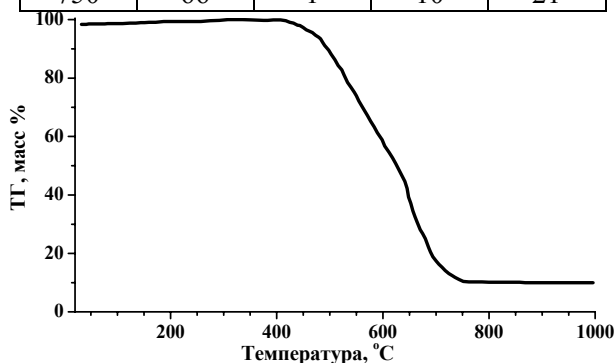


Рис. 2. Термограмма окисления на воздухе образца, полученного при температуре 500°C (скорость нагрева — 10°/мин).

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза свидетельствуют о наличии в них частиц металлического Ni ($d = 2.04, 1.76 \text{ \AA}$), карбида LaC_2 ($d = 3.40, 2.12 \text{ \AA}$) и графита ($d = 3.36 \text{ \AA}$), количество которых увеличивается с ростом температуры пиролиза (рис. 3).

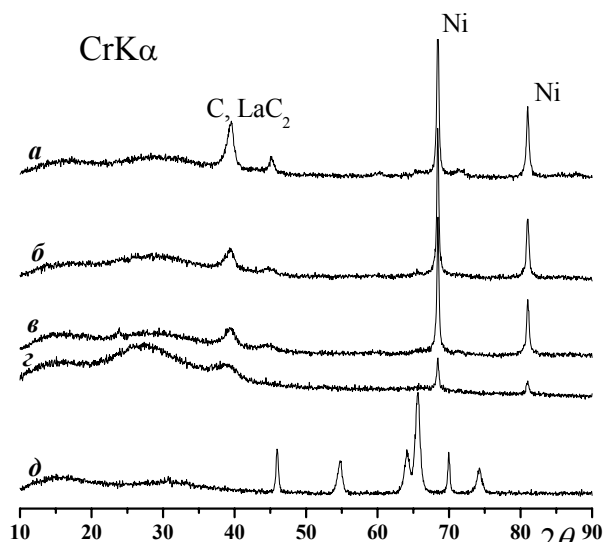


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов пиролиза при разных температурах: *а* – 750°C; *б* – 650°C; *в* – 500, *г* – 450°C. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного LaNi_5 (*д*).

Пример микрофотографии образцов, полученной с помощью просвечивающей электронной микроскопии, представлен на рис. 4. Из нее видно, что в продуктах пиролиза

имеются полые углеродные нановолокна с внешним диаметром от 10 до 30 нм, частицы металла на концах и перегибах нановолокон, аморфный и графитизированный углерод и крупные частицы металлической фазы (возможно, LaNi_5).

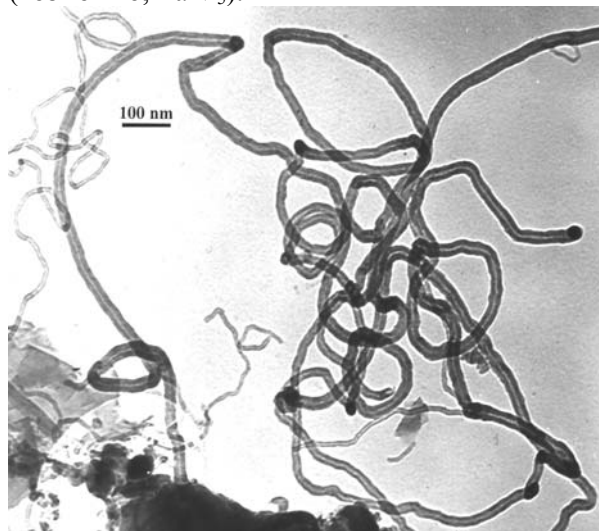


Рис. 4. Микрофотография продуктов пиролиза.

Выводы

1. Показано, что порошок LaNi_5 является эффективной каталитической системой для синтеза углеродных наноструктур пиролизом этилена.
2. Установлено, что выход углеродного нановолокна при каталитическом пиролизе этилена максимален при температуре 500°C.
3. Отмечено, что диаметр углеродного нановолокна определяется размером наночастиц никеля (на поверхности LaNi_5).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 02-03-32962 и 03-03-06565-МАС).

Литература

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены — основа материалов будущего. Киев: АДЕФ 2001.
2. Iijima S., Ichichashi T. Nature, 1993; 363: 603.
3. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Nature, 1993; 363: 605.
4. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. Журнал прикладной химии, 1995; 68(1): 21–26.
5. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии 2001; 70(2): 149–166.