

MASS-SPECTROMETRY OF CARBON NANOTUBES PREPARED BY ACYTELENE PYROLYSIS

Nishchenko M.M., Shevchenko M.Ya.*, Patoka V.I., Svechnikov V.L.,
Fomenko I.Ye., Schur D.V.⁽¹⁾, Dubovoy A.G.⁽¹⁾

Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Vernadsky blvd., Kiev - 03142, Ukraine

⁽¹⁾ Institute for Materials Science Problems, N.A.S.U., 3 Krzhyzhanivsky Str., Kiev-03142, Ukraine

Introduction

Purification of carbon nanotubes (CNTs) improves drastically their sorption capacity. For example, thermal treatment of CNTs at 1000°C in argon atmosphere leads to increased hydrogen sorption. Opening of CNTs results in tripled sorption capacity due to the more effective hydrogen penetration into the CNTs interior [1]. Thus, identification of gases, released from as-received CNTs deposited on Ni and Ni-Cu substrates and heated in vacuum is very important and easily achieved through an analysis of the residue gases in the vacuum camera.

Results and discussion

The nanostructured carbon films were prepared on nickel-copper substrates using acetylene (C₂H₂) pyrolysis in nitrogen atmosphere at normal pressure in the 600 – 1200°C temperature range. In installation constructed in № 57 Laboratory of the Institute for the Materials Science Problems, such a substrate concurrently served as a catalyst. The gas release from CNTs was controlled in ultra-high vacuum camera (40 liters) using the mass-spectrometry of residual atmosphere, which is changing during the sample heating. Initial vacuum achieved by means of triod magnetic-discharge Trion-150 pump was $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. MS-7301 mass-spectrometer was used. Each mass-spectrum took 1 – 5 min time. Initial spectrum contains the lines 2 (H₂), 28 (CO), and 40 (Ar) (Fig. 1).

The CNTs were heated to 130-590°C. The baking at 130°C does not affects the vacuum and the intensity of molecular hydrogen line. Meanwhile, the CNTs heating to 200°C for 1 min results in the camera-pressure increase from $1 \cdot 10^{-6}$ to $3 \cdot 10^{-5}$ Pa and variation of peak intensities.

As shown in Fig. 2, *a*, the hydrogen line has grown. The H₂O line also appears in the mass-spectra. Further analysis shows that, beside the molecular hydrogen, the heated sample releases hydrogen in atomic or proton state with a unite mass number. This may be accounted for the fact

that atomic hydrogen has no time to form molecules in the course of desorption caused by the sample heating.

In all cases the intensity of the molecular hydrogen line increases abruptly immediately upon heating the sample. However, in time its intensity decreases due to continuous pumping out. The intensities of other lines does not changes significantly. The hydrogen line intensity starts to grow upon heating the sample to the temperature above 150°C. The temperature growth to 280 and 365°C leads to further increase of the hydrogen peak. Maximal hydrogen desorption is observed at the 440-590°C heating. In this case the camera-gases pressure rises to $1 \cdot 10^{-4}$ Pa during 15 – 30 s. Thus, the steplike temperature increase in the temperature range of 200 – 590 °C leads to additional hydrogen desorption (see Fig. 2).

Thus we can conclude that the CNTs production from C₂H₂ (acetylene) is accompanied by the hydrogen sorption. The hydrogen stored in the interior of multiwalled carbon nanotubes is apparently present as an atomic hydrogen or pure proton.

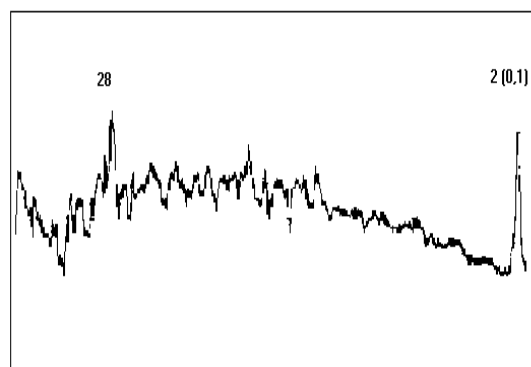


Fig. 1. Mass-spectrum of the vacuum-camera gases at the pressure of $2 \cdot 10^{-6}$ Pa. Mass numbers are indicated above the relevant peaks.

* e-mail: pozit@imp.kiev.ua

Conclusions

1. Upon heating in the vacuum of $\sim 10^{-6}$ Pa, the carbon-nanotube samples prepared by acetylene pyrolysis in nitrogen atmosphere are releasing hydrogen accumulated during their production.

2. Hydrogen desorption initiates at 150°C and reaches maximum rates in the temperature range of 440 - 590°C. The peak corresponding to the unit mass number in the mass spectra, indicates that hydrogen may be stored in atomic or proton state.

References

1. G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, B. K. Pradhan, G. Chen, H. E. Romero, and P. C. Eklund, "Thermoelectric study of hydrogen storage in carbon nanotubes", *Phys. Rev.* **B65**, 035408 (2001).

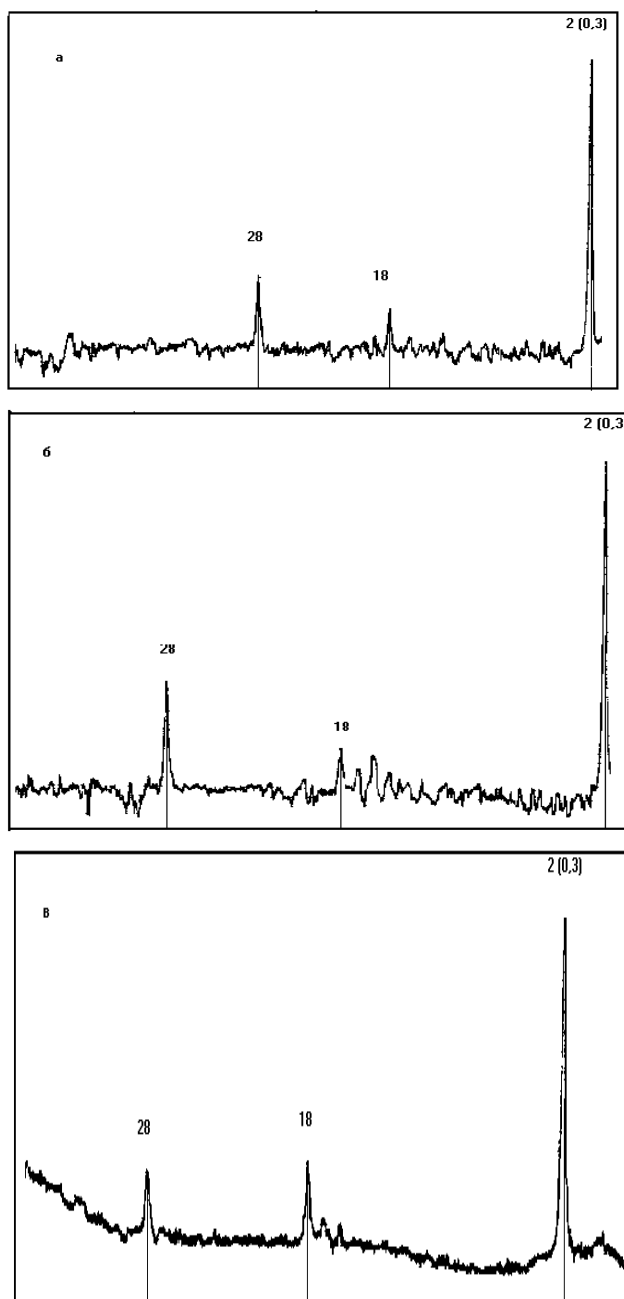


Fig. 2. Mass-spectrum of the gases during the heating of carbon nanotubes on nickel substrate at the temperatures of: 200 °C (*a*), 280 °C (*b*), 365 °C (*c*). Masses in atomic units are indicated above the peaks.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЦЕТИЛЕНА

Нищенко М. М., Шевченко Н.А., Патока В.И., Свечников В.Л., Фоменко И. Е.,
Щур Д. В.⁽¹⁾, Дубовой А.Г.⁽¹⁾

Институт металлофизики НАНУ, бульв. Академика Вернадского, 36, Киев - 03142, Украина

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67,
ул. Кржижановского 3, Киев 03142, Украина

Введение

Принципиальное влияние на сорбционные свойства углеродных нанотрубок оказывает их чистота. Например, после очистки нанотрубок, включающей финишную термообработку образцов в атмосфере аргона до температуры 1000 °С. наблюдается увеличение поглощения водорода. По данным [1], за счёт открытия нанотрубок и более эффективного проникновения водорода во внутренние полости нанотрубок происходит трёхкратное увеличение их сорбционной ёмкости. Важным при этом является изучение газовой выделенности из свежеприготовленных нанотрубок на Ni и Ni-Cu подложках при их нагревании в вакууме. и проведение анализа состава атмосферы в камере.

Результаты и обсуждение

Плётки из наноструктурного углерода получали методом пиролиза ацетилена (C_2H_2) в присутствии азота атмосферного давления при температурах 600-1200 °С на никель медной подложке, которая одновременно служила катализатором, на установке изготовленной в лаборатории № 67 ИПМ НАНУ. Исследование газовой выделенности из нанотрубок проводилось в сверхвысоковакуумной камере объёмом 40 л с масс-спектрометрическим контролем остаточной атмосферы, которая изменяется в процессе нагревания образцов. Начальный вакуум, полученный с помощью триодного магниторазрядного насоса типа Трион-150 составил $2 \cdot 10^{-6}$ Па. Исследования проводились с использованием масс-спектрометра МХ-7301. Время записи спектра составляло 1-5 мин. Исходный спектр содержит линии следующих атомных масс: 2 (H_2), 28 (CO), 40 (Ar) (рис,1). Прогрев нанотрубок проводился в диапазоне температур 130-590 °С. Прогрев при 130 °С не приводит к ухудшению вакуума и соответственно к изменению интенсивности пика молекулярного водорода. После прогрева нанотрубок при температуре 200 °С в течение 1 мин соотношение интенсивностей пиков изменяется. Давление в камере при этом возросло от $2 \cdot 10^{-6}$ Па до $3 \cdot 10^{-5}$ Па и значительно увеличился пик водорода (рис. 2,а). Кроме того,

в масс-спектрах появился пик H_2O . Тщательные исследования показали, что наряду с молекулярным водородом вклад в масс-спектр после прогрева образца в камере даёт также водород в атомарном или протонном состояниях с атомной массой равной единице. Это может быть связано с тем, что не все атомы водорода успевают образовать молекулы при десорбции, вызванной нагревом.

Во всех случаях сразу после нагрева интенсивность линии молекулярного водорода резко возрастает. Однако со временем она уменьшается из-за постоянной его откачке. Интенсивность линий остальных компонент остаточной атмосферы при этом существенно не изменяется. Увеличение интенсивности линии водорода начинает проявляться при нагреве образца при температуре выше 150 °С. Повышение температуры до 280 и 365 °С приводит к дальнейшему росту пика водорода. Максимальное газовыделение водорода наблюдается при нагреве при 440-590 °С. В этом случае давление в камере повышается до $1 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 15-30 с. Таким образом, ступенчатое повышение температуры образца в диапазоне 200 – 590 °С вызывает дополнительную десорбцию водорода (рис. 2). Отсюда следует, что в процессе изготовления нанотрубок из C_2H_2 происходит одновременно накопление в них водорода. При этом он находится в объёме многостенных нанотрубок в атомарном или протонном состояниях.

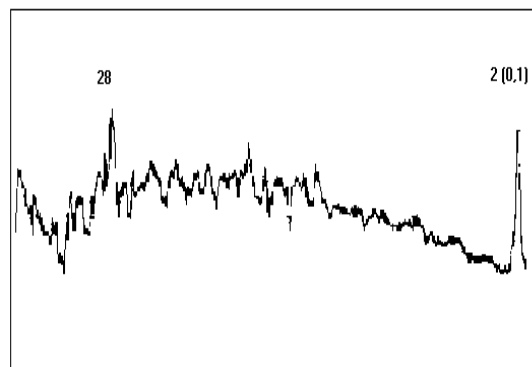


Рис.1. Масс-спектр газов в камере при вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ Па.

Выводы

1. Нагрев образцов нанотрубок в вакууме $\sim 10^{-6}$ Па, полученных методом пиролиза ацетилена в присутствии азота, приводит к десорбции водорода, накопленного в процессе их получения.

2. Десорбция водорода начинается при 150 °С и достигает максимального значения в диапазоне температур 440-590 °С. Наличие в масс-спектрах пика для частиц с массовым числом, равным единице, указывает на возможность накопления водорода в атомарном или протонном состояниях.

Литература

1. G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, B. K. Pradhan, G. Chen, H. E. Romero, and P. C. Eklund, "Thermoelectric study of hydrogen storage in carbon nanotubes", Phys. Rev. B 65, 035408 (2001).

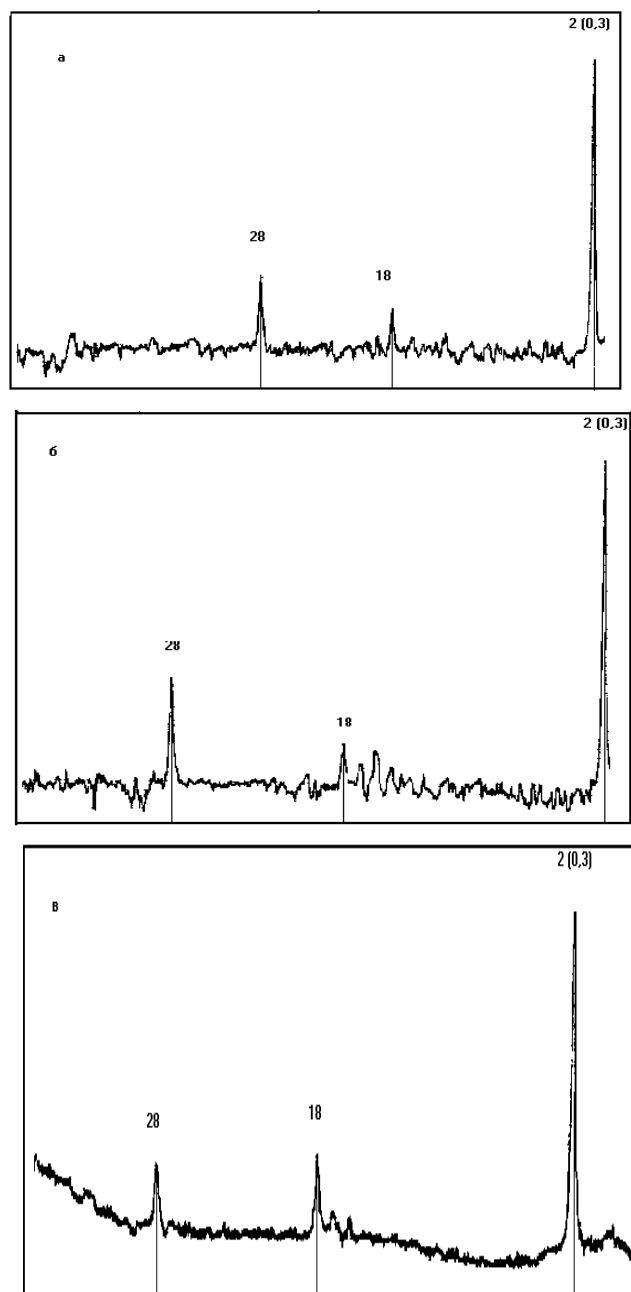


Рис. 2 Масс-спектр газов в процессе нагрева нанотрубок на никелевой подложке при температурах: а -200 °С , б -280 °С , в - 365 °С.