

# MOSSBAUER STUDY OF CARBON NANOSTRUCTURES OBTAINED ON Fe-Ni CATALYST

**Kiseleva T.Yu.\*, Novakova A.A., Il'ina Yu.V. , Muradyan V.E.<sup>1</sup>, Tarasov B.P.<sup>1</sup>**

Moscow M.V.Lomonosov State University, Department of Physics, Vorobiovy Gory, 119992, Moscow, Russia

<sup>(1)</sup> Institute for New Chemical Problems RAS , Chernogolovka, 142432, Russia

## Introduction

It is known, that catalytic properties of the nanosystem are determined by a surface conditions of a catalytic cluster, its size and interaction activity with a matrix [1]. The last experimental data testify, that the efficiency of the catalyst for single wall carbon nanotubes (SWCN) formation is caused by its ability for carbon graphitization, its low solubility in carbon and possibility of its stable crystallographic orientation on graphite. The SWCN formation mechanism from metal - carbon nanoclusters during their synthesis is discussed up till now. Nevertheless, is already established, that SWCN formation happens most heavily when bimetallic catalytic mixtures are applied. The use of iron as a component of a binary catalytic mixture allows reveal the chemical nature and sizes of iron – containing centers of SWCN growth by means of nanostructure sensitive Mossbauer spectroscopy technique.

In the present work the research of a SWCN containing carbon material obtained by electric arc synthesis [2] with bimetallic mixtures of Fe and Ni is performed. Two samples series were obtained in the same technical parameters of the electric arc discharge (pressure and gas atmosphere, voltage and current of an arc, interelectrode distance), but with different total metal amount in an electrode 15 and 35 at.%. In each series the synthesis was carried out on a catalytic mixture with different mutual ratio of components Fe:Ni - 1:0; 3:1; 1:1; 1:3.

The iron containing carbon nanomaterial analysis was conducted by

Mossbauer spectroscopy, x-ray diffraction and electron microscopy.

## Results and discussion

Based on samples morphology studies by an electron microscopy it was mentioned that SWCN found out mainly in collar zone of the cathode deposit. In this fraction apart from SWCN having some tens micron length other forms of carbon (amorphous carbon and graphite-like particles), and also encapsulated metal particles of a wide range of sizes were present. The big sized particles were covered with a carbon shell of a various nature while the small ones were inside of SWCN.

The Mossbauer spectra analysis (Fig.1) of collar soot obtained in the presence of different concentration Fe:Ni catalyst show that large encapsulated particles with  $\alpha$ -Fe(Ni, C) and  $\gamma$ -Fe(Ni,C) are predominant in the samples obtained with the greater concentration of iron in catalyst mixture. Besides that these spectra contain components of iron carbide and iron-graphite complex being a transitional stratum between a metal particle and a carbon nanotube. This Mossbauer spectrum component serves as indicator of SWCN formation in synthesis products [3].

For higher concentration of a nickel in the catalyst (Fe:Ni 1:1 and 1:3) the Mossbauer spectra testify the formation of ultra disperse particles (about 15 nm) with fcc-FeNi structure and iron -nickel-graphite complex too. With nickel concentration growth the magnification of corresponding to this complex component intensity is observed. It is agree with data obtained by oxidizing thermogravimetry and

---

\* e-mail: [Kiseleva\\_Tatiana@mail.ru](mailto:Kiseleva_Tatiana@mail.ru) tel.: 7(095)9391226, fax: 7(095)9328820

UV spectroscopy applied to define the quantity of SWCN. According these data SWCN yield increased up to 30% when nickel concentration in a catalytic mixture magnified in following sequence Fe < Fe<sub>3</sub>Ni < FeNi < FeNi<sub>3</sub>.

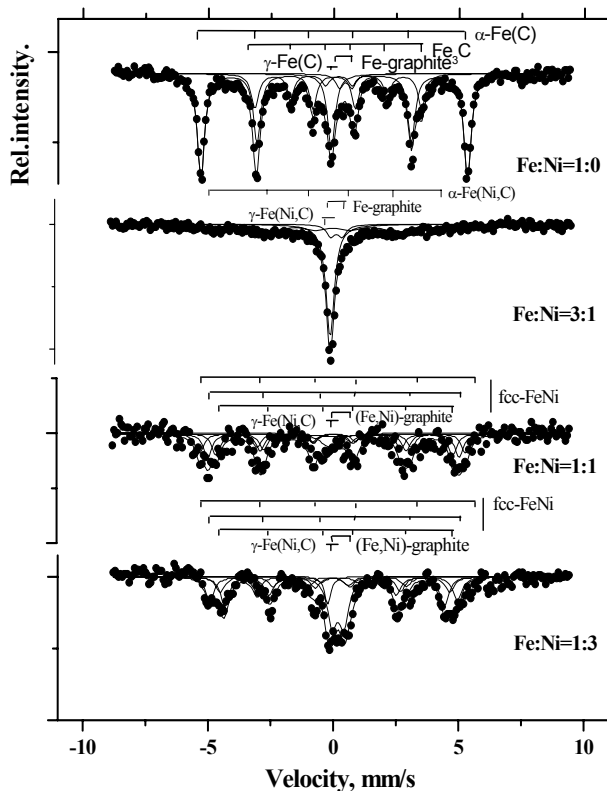


Fig.1. Mössbauer spectra of SWCN containing collar soot obtained by arc discharge synthesis with Fe:Ni catalyst of different concentration.

## Conclusion

Our Mössbauer spectroscopy study of SWCN containing arc synthesis fraction has shown, that their structure is determined by composition of the used binary catalyst. The initial concentration of Fe:Ni catalytic mixture in an electrode determines sizes of metal particles in cathod deposit collar soot, causing thereby mechanism and optimum conditions for synthesis of SWCN. Namely the initial concentration Fe:Ni determines quantitative ratio between formed large inert carbon encapsulated metal particles and small-sized metal nanoparticles being catalytic centers of SWCN origin.

## References

1. Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F. et.al. Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes. *Appl.Phys. A*. 2002. 74. 377-385.
2. Muradyan V.E., Tarasov. B.P., Shulga Yu.M. Electric arc synthesis of carbon nanotubes. Book of abstracts of YII Int. conference “Hydrogen materials Science and chemistry of metal hydrides. Alushta-Crimea-Ukraine, September, 2001. 550.
3. Novakova A.A., Kiseleva T.Yu. Tarasov B.P., Muradyan V.E. Mössbauer study of iron-graphite electrode evaporation products. *Advanced materials*. 2003. 6. 92-96.

# МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ НА Fe-Ni КАТАЛИЗАТОРЕ

**Киселева Т.Ю.\***, **Новакова А.А.**, **Ильина Ю.В.**, **Мурадян В.Е.<sup>1</sup>**, **Тарасов Б.П.<sup>1</sup>**

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет  
Воробьевы горы, Москва, 119992 Россия

<sup>(1)</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

## Введение

Известно, что каталитические свойства наносистемы определяются состоянием поверхности каталитического кластера, его размером и активностью взаимодействия с матрицей [1]. Последние экспериментальные данные свидетельствуют, что эффективность катализатора для синтеза одностенных нанотрубок (ОНТ) обуславливается его способностью катализировать графитизацию углерода, плохой растворимостью в углероде и стабильной кристаллографической ориентацией на графите. Механизм образования ОНТ из металл-углеродных нанокластеров в процессе их синтеза до сих пор обсуждается. Тем не менее, уже установлено, что формирование ОНТ происходит наиболее интенсивно при использовании биметаллических каталитических смесей. Использование железа в качестве компонента бинарной каталитической смеси позволяет эффективно использовать структурно-чувствительный метод исследования наноструктурных материалов – мессбауэровскую спектроскопию для выявления природы, химического и магнитного состояния, а также размеров железосодержащих наносоединений, являющихся основой растущей нанотрубки.

В настоящей работе проведено исследование ОНТ содержащего углеродного материала, полученного электродуговым синтезом [2] с использованием в качестве катализатора биметаллических смесей Fe и Ni разного состава. Две серии образцов были получены при одних и тех же технических параметрах электродугового разряда (давления и состава газовой атмосферы, напряжения и силы тока дуги, межэлектродного расстояния), но с разным общим количеством металла в электроде 15 и 35 ат.%. В каждой серии синтез осуществлялся на каталитической смеси железа и никеля с разным взаимным соотношением компонент Fe:Ni - 1:0, 3:1, 1:1, 1:3.

Анализ железосодержащего углеродного наноматериала проводился методом мессбауэровской спектроскопии. рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

## Результаты и обсуждение

По данным анализа морфологии продуктов методами электронной микроскопии одностенные нанотрубки обнаруживались преимущественно в воротниковой зоне (шубе) катодного депозита. В этой фракции помимо ОНТ длиной в несколько десятков мкм присутствовали другие формы углерода (аморфный углерод и графитоподобные частицы), а также инкапсулированные металлические частицы большого диапазона размеров. Эти частицы или были покрыты углеродной оболочкой различной природы или находились внутри нанотрубок.

Анализ мессбауэровских спектров воротниковых саж катодного депозита, полученных при разной концентрации Fe:Ni катализатора показывает, в образцах, полученных на катализаторе с большей концентрацией железа преобладают большие инкапсулированные частицы со структурами  $\alpha$ -Fe(Ni,C) и  $\gamma$ -Fe(Ni,C). Кроме того спектры этих образцов содержат компоненты карбида железа и железо-графитового комплекса, являющегося переходным слоем между металлической частицей и углеродной трубкой. Эта компонента мессбауэровского спектра, является своего рода индикатором образования ОНТ в продуктах синтеза [3].

При более высоких концентрациях никеля в катализаторе (Fe:Ni 1:1 и 1:3) мессбауэровские спектры свидетельствуют об образовании ультрадисперсных частиц (15 нм) со структурой гцк-FeNi и железо-никель-графитового комплекса. Причем с ростом концентрации никеля наблюдается и увеличение интенсивности компоненты этого комплекса. Это согласуется с данными

\* e-mail: [Kiseleva\\_Tatiana@mail.ru](mailto:Kiseleva_Tatiana@mail.ru) tel.: 7(095)9391226, fax: 7(095)9328820

окислительной термогравиметрии и УФ спектроскопии, по которым образование ОНТ возрастает при увеличении концентрации никеля в каталитической смеси до 30% в следующей последовательности Fe<Fe<sub>3</sub>Ni<FeNi<FeNi<sub>3</sub>.

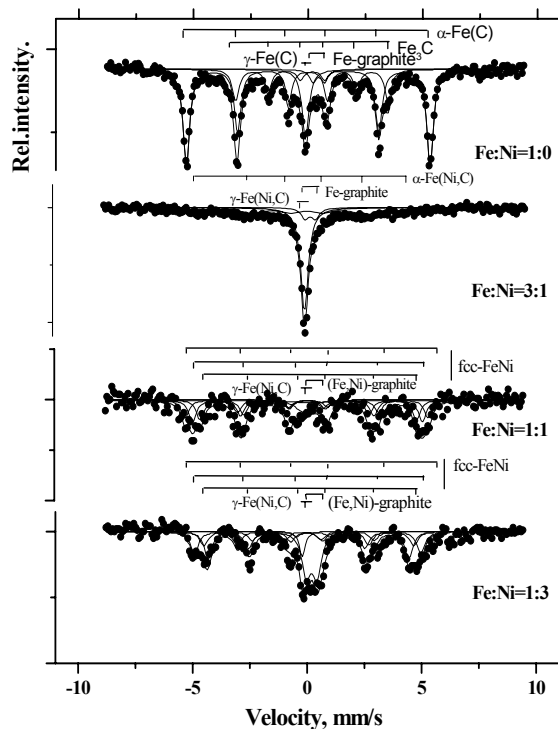


Рис.1. Мессбауэровские спектры ОНТ содержащих воротниковых саж, полученных на Fe:Ni катализаторе разной концентрации

## Выводы

Проведенное нами исследование методом мессбауэровской спектроскопии показало, что структура ОНТ содержащей фракций продуктов электродугового синтеза определяется составом используемого бинарного катализатора. Исходная концентрация Fe:Ni каталитической смеси в электроде определяет размер металлических частиц в воротниковой части депозита, обуславливая тем самым механизм и оптимальные условия для синтеза одностенных нанотрубок, а именно количественное соотношение между образующимися большими, инертными металлическими частицами, инкапсулированными в углеродную оболочку и мелкими металлическими наночастицами, являющимися каталитическими центрами зарождения одностенных нанотрубок..

## Литература

1. Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F. et.al. Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes. *Appl.Phys. A*. 2002. 74. 377-385.
2. Мурадян В.Е., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. и др. Электродуговой синтез углеродных нанотрубок. Тезисы докладов Международной конференции «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов». Алушта, Украина, 2001, 550.
3. Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Тарасов Б.П., Мурадян В.Е. Мессбауэровское исследование продуктов электродугового испарения железо-графитового электрода. *Перспективные материалы*. 2003. 6. 92-96.