

А. И. Харламов, Л. Н. Ушкалов, Н. В. Кириллова, В. В. Фоменко,
Н. И. Губарени, А. В. Скрипниченко

Синтез луковичных наноструктур углерода при пиролизе ароматических углеводородов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Н. Т. Картелем)

A novel method for the simultaneous derivation of tubular and onion-like carbon nanostructures along with fullerenes by pyrolysis of benzene is proposed for the first time. Onion-like structures with a fullerene as a nucleation center are formed in the reaction zone with lower temperature in comparison with that, at which nanotubes grow. It is found by means of high-resolution transmission electron microscopy that some onion-like structures comprise large hollows with a diameter of more than 10 nm and there are no metal-containing particles at the tips of nanotubes. A novel mechanism applicable for all spacious forms of carbon is proposed and discussed. It is supposed that building a graphene plate is realized as a result of the condensation reaction of molecules of benzene. Fullerene and onion-like structures comprising hexa- and pentagons are formed due to the interaction among molecules of benzene and those of cyclopentadien and toluene which are intermediately formed by pyrolysis of benzene.

Луковичные наноструктуры углерода (ЛНУ) по сравнению с другими наиболее известными его пространственными формами (фуллеренами, металлофуллеренами и углеродными нанотрубками) являются наименее изученными, несмотря на то, что они были обнаружены раньше [1], чем фуллерены и нанотрубки. Вместе с тем всестороннее изучение ЛНУ, также как и углеродных нанотрубок, необычайно важно и в научном, и в прикладном плане. В частности, использование ЛНУ в качестве эффективных лубрикантов [2], носителей и даже катализаторов [3] представляется достаточно перспективным. Однако в отличие от фуллеренов и нанотрубок известные методы синтеза ЛНУ характеризуются чрезвычайно низкими выходами и селективностью, поэтому актуальность вопроса, прежде всего, состоит в разработке простых и надежных методов их синтеза.

Луковичные формы углерода (как правило, в микроколичествах) образуются параллельно с синтезом фуллеренов и нанотрубок во многих высокотемпературных процессах, предусматривающих испарение углерода. Предполагается, что при конденсации атомов либо кластеров углерода, генерируемых при электродуговом разряде, лазерной и электронной обработке углеродного материала, одновременно формируются шаровидные и цилиндрические как одностенные (фуллерены и нанотрубки), так и многостенные (луковичные и трубчатые) наноструктуры. В отличие от легкости отделения молекул фуллеренов, которые летучи при достаточно высоких (для молекул) температурах (500 °C) и легко растворяются в различных органических растворителях, разделение твердых молекулподобных (структурные единицы в нанотрубке и луковиче являются, как и в молекулах фуллеренов, валентно насыщенными) наноструктур углерода представляет чрезвычайно сложную процедуру. В работах [4, 5] отмечается, что повышение выхода луковичных форм углерода иногда достигается в условиях проведения электродугового разряда между графитовыми электродами, погруженными в воду [4] или этанол [5].

Более селективными методами синтеза ЛНУ можно считать термообработку либо наночастиц алмаза [6] (при температурах ниже 1500 °С), либо углеродного продукта электродугового разряда [7] (при температурах выше 2000 °С). ЛНУ обнаружены также в продуктах как лазерного облучения аморфного карбида кремния [8], так и окисления однослойных углеродных нанотрубок азотной кислотой [9]. При ультразвуковой обработке в деионизированной воде высокоориентированного пиролитического графита авторы [10] также обнаружили луковичеобразные наносферы углерода.

ЛНУ, как и фуллерены, и углеродные нанотрубки, синтезированы в процессе термического разложения молекул углеводородов [11–13]. Однако пиролиз углеводородов при этом осуществляется либо в условиях их лазерной обработки [11, 12], либо за счет дополнительной активации (например, молекул метана) посредством радиочастотной плазмы и использования нанесенного Со-содержавшего катализатора [13]. При этом, что важно отметить, присутствия нанотрубок в луковичных наноструктурах углерода не было обнаружено [13]. Вместе с тем углеродные наноструктуры в форме тороидов (многогранников и колец) и нанотрубок были синтезированы нами [14] одновременно при высокотемпературном (выше 1000 °С) пиролизе ароматических углеводородов в присутствии механоактивированной каталитической Fe/SiO₂ системы. Посредством трансмиссионной электронной микроскопии было показано [14], что тороиды, как правило, достаточно крупные (более 20 нм), а диаметр некоторых многогранников достигает 70 нм. Отличительная особенность синтезированных из углеводородов тороидов состоит в наличии в их структуре огромной (диаметром более 20 нм) полой сердцевины. Толщина стенок тороидов превышает 10 нм. Согласно [15], тонкостенные углеродные тороиды в форме колец образуются в водном растворе за счет замыкания химически модифицированных открытых концов одностенной нанотрубки, что, вероятно, и обуславливает их низкую термоустойчивость. Высокая термостабильность наноструктур тороидальной формы, полученных при пиролизе углеводородов [14], возможно, связана с тем, что они, в отличие от тороидов, образуемых в водном растворе, имеют луковичную структуру и, следовательно, представляют собой капсулу (а не тороид). В связи с этим задача по выяснению возможности параллельного образования луковичных и трубчатых наноструктур углерода при каталитическом пиролизе, в частности ароматических углеводородов, действительно актуальна и важна. Если считать, что центром роста луковичной структуры углерода является молекула фуллерена (разного состава, а следовательно, и разного диаметра), то их зарождение и рост (наращивание слоев), как мы полагаем, должны осуществляться при значительно менее низких температурах по сравнению с температурами зарождения и роста углеродных нанотрубок. Экспериментальное подтверждение данного предположения может быть особенно важным для понимания механизма зарождения и роста всех пространственных углеродных (и не только) наноструктур.

В настоящем сообщении мы представляем экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности термического превращения молекул бензола одновременно как в шарообразные (фуллерены и луковичи), так и в цилиндрические (нанотрубки) наноструктуры углерода. Изучение высокотемпературного пиролиза бензола проведено в соответствии с методикой, описанной в [14], на установке проточного типа, обычно используемой для получения углеродных нанотрубок. Подача углеводорода проводилась в потоке инертного газа. Концентрация углеводорода и скорость подачи газа варьировались достаточно в широких пределах. В качестве катализатора был использован нанодисперсный порошок оксида кремния, содержащий металлические частицы в основном железа, приобретенные в процессе механообработки SiO₂ в планетарной мельнице с металлическими бара-

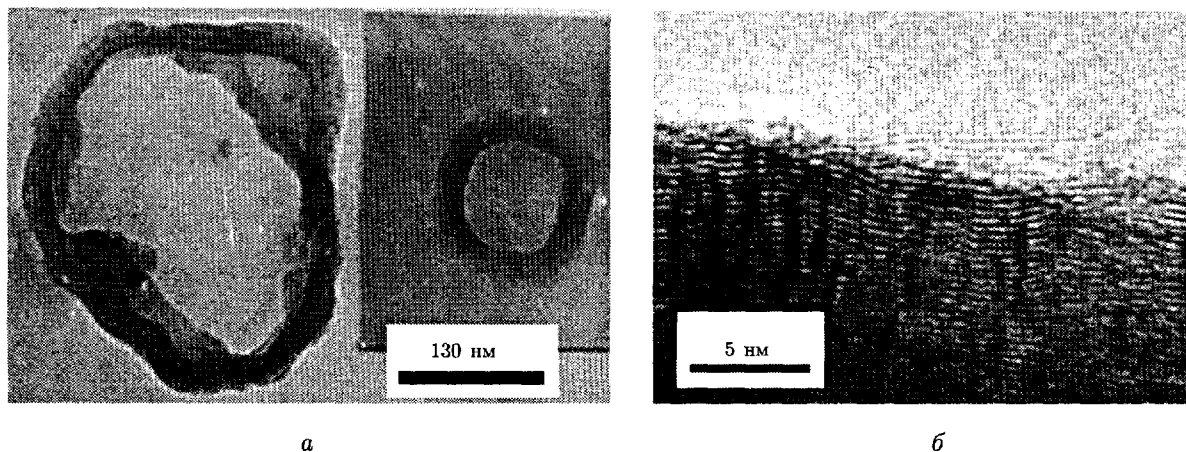


Рис. 1. Изображения трансмиссионной электронной микроскопии углеродных замкнутых структур в форме колец и многогранников (а) и электронной микроскопии высокой разрешающей способности фрагмента стенки многогранника (б)

банами и шарами. Особенность проводимого эксперимента состоит не только в использовании порошкообразного носителя с катализатором (для получения углеродных нанотрубок каталитическая система формируется на поверхности пластинки кремния). В исследовании также приготовлены и изучены продукты, полученные в разных по температуре зонах кварцевого реактора. В трубчатый реактор загружались две алундовые подложки А и Б. В наиболее высокотемпературной зоне реакционного пространства размещалась подложка А с порошкообразным катализатором, а в менее низкотемпературной — пустая подложка Б. В исследовании были использованы образцы, получаемые в обеих подложках. Изучение морфологии и состава продуктов пиролиза бензола проведено с использованием высоко-разрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (HR TEM) (прибор Philips CM 200 с рабочим напряжением 200 кВ), а также электронной трансмиссионной микроскопии (ТЕМ) (прибор JEOL, JEM-100CX)).

Установлено, что оба продукта пиролиза углеводорода, образование которых осуществляется в разных, по крайней мере, температурных зонах реакционного пространства, содержат углеродные наноструктуры. Однако морфология этих наноструктур в разных продуктах пиролиза принципиально отличная.

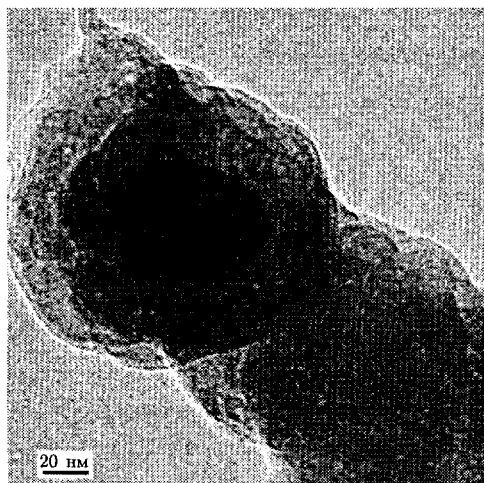
Рентгеноаморфный продукт А, наряду с частицами катализатора Fe/SiO_2 , содержит углеродные нанотрубки, и, следовательно, изучаемый процесс пиролиза углеводородов можно считать вполне типичным. Хотя структура и морфология нанотрубок существенно зависят от режима пиролиза, однако общим является то, что все обнаруженные в продукте А трубчатые структуры углерода не содержат металлических частиц (и не только на их вершинах). При незначительном поступлении углеводорода в реакционное пространство в продукте А образуются, как уже отмечалось в [14], преимущественно короткие одностенные нанотрубки, растущие как бы с поверхности каталитической системы. Кроме нанотрубок, этот образец содержит также замкнутые структуры в форме колец и многогранников [14], размер которых достаточно разный (рис. 1, а). Примечательно, что размер полый сердцевинки данных наноструктур заметно больше толщины их стенки. Согласно HRTEM наблюдениям, стенки многогранников и колец состоят из четко чередующихся слоев (рис. 1, б). Расстояние между близлежащими слоями составляет $\approx 0,36$ нм, что примерно соответ-



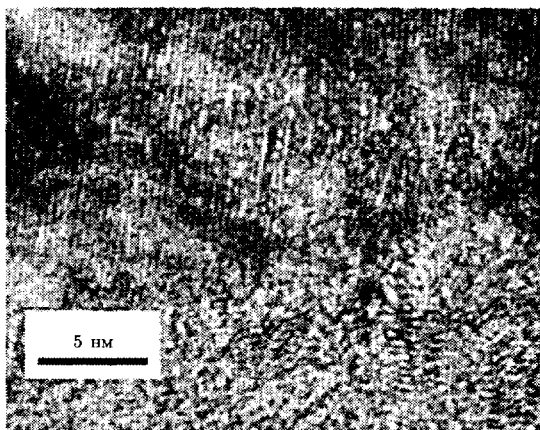
a



б



в



г

Рис. 2. Изображения трансмиссионной электронной микроскопии (*a–в*) и электронной микроскопии высокой разрешающей способности (*г*) продуктов синтеза, полученных в реакционной зоне А

ствуется таковому в углеродных многостенных нанотрубках или в луковичных структурах. Можно предположить, что эти структуры с полостью представляют собой не торOIDы, а капсулы или луковицы с огромной полостью. Следует отметить, что образование продукта на подложке Б и на стенках реактора практически не наблюдается при данных реакционных условиях.

При большей концентрации углеводорода и большем времени его контакта с катализатором наблюдается образование продуктов на обеих подложках. Продукт А содержит длинные (более 2 мкм) и достаточно разнообразные по морфологии (в том числе У-образные) углеродные волокна (рис. 2, *a, б*). В некоторых волокнах отсутствует какая-либо упорядоченная структура (рис. 2, *в*). Однако другие волокна, как следует из HRTEM изображений, имеют чрезвычайно оригинальную структуру. Так, в огромной полости (диаметр 70 нм) многостенной трубки (диаметр 500 нм) располагается также многослойная структура, слои которой направлены перпендикулярно слоям внешней трубки (рис. 2, *г*). Расстояния между слоями в обеих многостенных структурах примерно равное и составляет 0,36 нм. Вместе с тем продукт Б вообще не содержит удлиненных наноструктур и состоит в основном из частиц круглой, возможно, сферической формы, а также аморфноподобных образований (рис. 3, *a*), в которых, как видно из HRTEM наблюдений (рис. 3, *б*), слоистая структура полностью отсутствует. Сферические достаточно светлые частицы, соприкасаясь или перекрываясь, образуют цепочки, в которых видны более темные участки, возможно, за счет

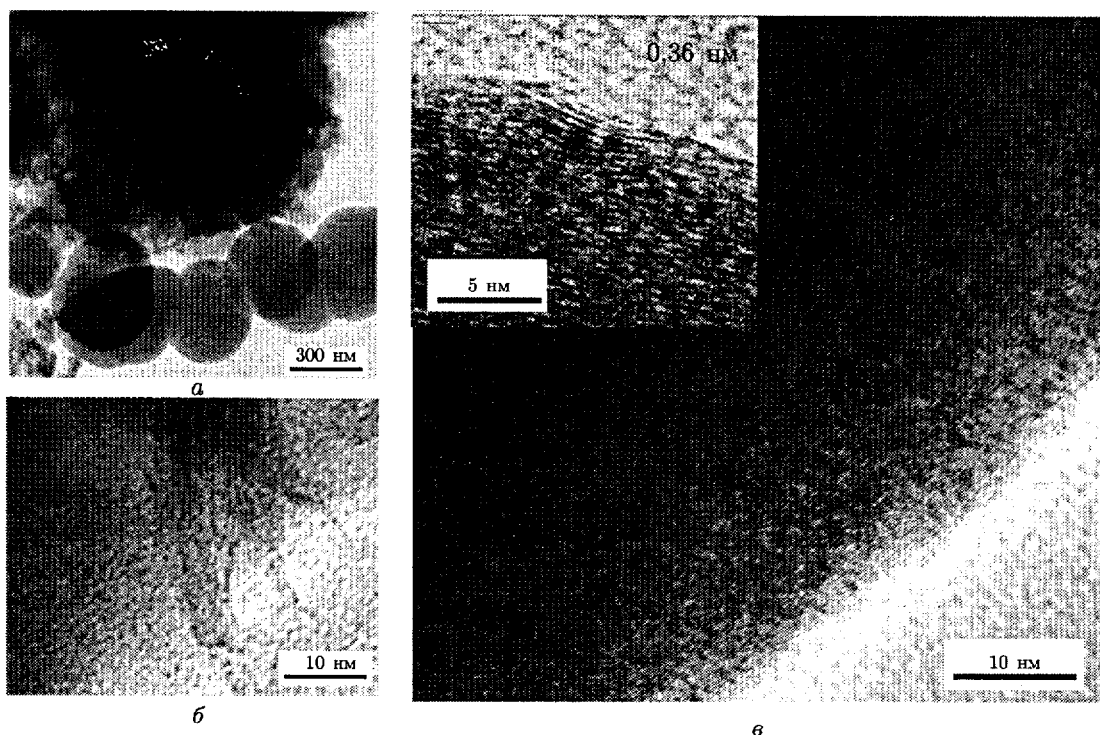


Рис. 3. Снимки трансмиссионной электронной микроскопии (а) и электронной микроскопии высокой разрешающей способности (б, в) продуктов синтеза, полученных в реакционной зоне Б

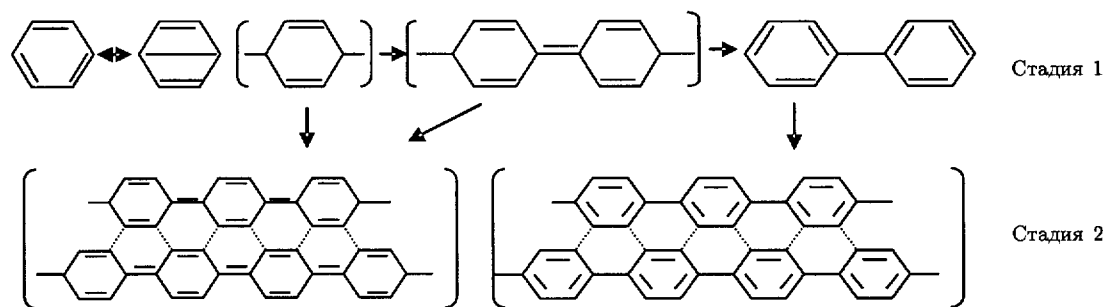
общих сфер перекрывания частиц. Изучение структуры многих сферических частиц продукта Б показало, что они имеют множество (более 50) концентрически расположенных слоев (рис. 3, в). Межслоевое расстояние в этих структурах примерно 0,36 нм, поэтому можно считать, что продукт Б практически полностью состоит из луковичных структур. Следовательно, ЛНУ — так же, как и углеродные нанотрубки, образуются при пиролизе бензола и без дополнительной активации его молекул. Однако если нанотрубки зарождаются непременно на активированной, например металлом, поверхности, то луковичные структуры, зарождаясь на молекуле фуллерена, формируются полностью в объеме реактора и в последующем, осаждаясь, образуют цепочки из луковичной формы частиц.

Таким образом, в созданных нами реакционных условиях пиролиз бензола сопровождается образованием не только одно- и многостенных нанотрубок, но и двух луковичных форм углерода, отличающихся по структуре. Структуры в форме тороидов более термостойчивы, поскольку формируются в более высокотемпературной зоне реакции. Если центр роста многостенных углеродных нанотрубок — замкнутая (с обоих концов) одностенная нанотрубка, то центр роста ЛНУ — молекула фуллерена. Поэтому можно полагать, что параллельно образующиеся молекулы фуллеренов участвуют в зарождении и росте луковичных структур, однако некоторая их часть, вероятно, подвергается крекингу на поверхности кварцевого реактора. Несомненно, маршрут конденсации молекул фуллеренов в наиболее низкотемпературной реакционной зоне является при этом также вполне реалистичным.

Поэтому маловероятно, что углеродные структуры, отличающиеся только в геометрии, формируются по разным механизмам в одних и тех же реакционных условиях. Кроме того,

в рамках механизма пар — жидкость — твердое тело, в частности образования нанотрубок, не представляется возможным описать экспериментальный факт существенного ускорения (удлинения) роста нанотрубок в присутствии каталитических добавок серы, которая является, как и палладий, эффективным катализатором дегидрирования, в частности, гидроароматических углеводородов. Построение сфероидальных и цилиндрических поверхностей углерода происходит, возможно, однообразно, но из разных по составу углеродных элементов структуры. При этом стадии как деструкции молекулы углеводорода на частичке металла с образованием эвтектики металл — углерод, так и последующего генерирования на их поверхности атомов углерода — элементов построения графеновой сетки — не могут рассматриваться в качестве промежуточных при росте наноструктур.

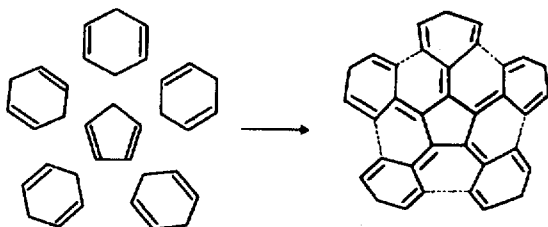
Ранее [14] нами было предложено, что основным элементом построения графеновой сетки может быть молекула бензола, в которую в исследуемом температурном интервале могут дегидроциклизоваться даже на поверхности реактора часто используемые в качестве исходных молекулы предельных (гексан, метан) и непредельных (этилен и ацетилен) углеводородов. Следовательно, в отличие от процесса деструкции наиболее прочных связей С — Н (96 ккал) и С — С (200 ккал), например в молекулах метана и ацетилена (что обычно предлагается для генерирования атомарного углерода как элемента построения наноструктур углерода), создание новых С — С-связей, в частности при тримеризации ацетилена в бензол, является в термодинамическом отношении более благоприятным. Более того, при температурах выше 600 °С бензол при дегидрировании легко конденсируется с образованием молекулы дифенила, что и может быть первой стадией на пути образования графеновой сетки:



В дальнейшем при последующей конденсации молекул как бензола, так и образующегося дифенила происходит наращивание гексагональных ячеек (стадия 2) в создаваемом графеновом листе, состоящем, как известно, только из гексагонов. Сера как катализатор дегидрирования способствует росту только длины нанотрубок, а не их количества (что и демонстрируется в большинстве экспериментов).

Сфероидальная поверхность фуллеренов и луковичных структур в отличие от нанотрубок содержит как гексагоны, так и пентагоны, минимальное соотношение которых равно 2, например, в наипростейшем фуллерене C_{60} . Построение такой сетки возможно также за счет реакции конденсации, но уже между молекулами разных (и не только ароматических) углеводородов. При этом сетка, создаваемая из плоских молекул углеводородов, участвующих в конденсации, может несколько изгибаться из-за отсутствия копланарности (углерод в sp^3 гибридизации) всех атомов в молекуле хотя бы одного из углеводородов (например, циклопентадиена). Возможно, что при высокотемпературном пиролизе углеводородов, как и при коксовании угля, образуются наряду с бензолом не только его ближайший гомолог —

толуол, но и цикlopentadiен, в молекулах которых присутствуют непланарные атомы, в частности, водорода. Взаимодействие бензола, например, с цикlopentadiеном приводит к образованию специфических фрагментов фуллереновой сетки:



1. Iijima S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high-resolution electron microscopy // *J. Cryst. Growth*. – 1980. – **50**. – P. 675–683.
2. Atsushi Hirata, Masaki Igarashi, Takahiro Kaito. Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles // *Tribology Intern.* – 2004. – **37**, No 11–12. – P. 899–905.
3. Su D. S., Maksimova N., Delgado J. J. et al. Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction // *Catalysis Today*. – 2005. – **102–103**. – P. 110–114.
4. Sano N., Wang H., Chhowaha M. et al. Synthesis of carbon “onions” in water // *Nature*. – 2001. – **414**. – P. 506–507.
5. Parkanskya N., Alterkopa B., Bozmana R. L. et al. Pulsed discharge production of nano – and microparticles in ethanol and their characterization // *Powder Technology*. – 2005. – **150**, No 1. – P. 36–41.
6. Gubarevich A. V., Kitamurab J., Usubab Shu. et al. Onion-like carbon deposition by plasma spraying of nanodiamonds // *Carbon*. – 2003. – **41**, No 13. – P. 2601–2606.
7. De Heer W. A., Ugarte D. Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – **207**. – P. 480–486.
8. Gorelik T., Urbanb S., Falkb F. et al. Carbon onions produced by laser irradiation of amorphous silicon carbide // *Ibid.* – 2003. – **373**, No 5. – /6. – P. 642–645.
9. Kay Hyeok Ana, Kwan Koo Jeona, Jeong-Mi Moona et al. Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment // *Synthetic Metals*. – 2004. – **140**, No 1. – P. 1–8.
10. Wanga Zhenxia, Yu Liping, Zhanga Wei et al. Carbon spheres synthesized by ultrasonic treatment // *Phys. Lett. A*. – 2003. – **307**, No 4. – P. 249–252.
11. Armada X., Herlina N., Voicub I., Cauchetiera M. Fullerene synthesis by laser pyrolysis of hydrocarbons // *J. Phys. and Chem. Solids*. – 1997. – **58**, No 11. – P. 1853–1859.
12. Galveza A., Herlin-Boime N., Reynaudb C. et al. Carbon nanoparticles from laser pyrolysis // *Carbon*. – 2002. – **40**, No 15. – P. 2775–2789.
13. Chen X. H., Deng F. M., Wang J. X. et al. New methods of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – **336**. – P. 201–204.
14. Харламов А. И., Лайчинко С. В., Кириллова Н. В. и др. Торондальные наноструктуры углерода. 4-, 5- и 6-гранники и нанокольца // *Доп. НАН України*. – 2004. – **1**. – С. 95–100.
15. Kornilov M. Yu, Lyubchuk T. V., Mikhailenko A. V., Plakhotnik V. V. Carbon nanoparticles // *Proc. of VII Intern. Confer. “Hydrogen Materials and Chemistry of Metal Hydrides”*. – 2001. – Crimea – Yalta. – P. 556–558.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 13.10.2005