

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 304 (2015), 88 – 94

INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF CARBON NANOMATERIALS

B. A. Baitimbetova¹, Yu. A. Ryabikin², Z. A. Mansurov³

¹K. I. Satpayev Kazakh national technical university, Almaty, Kazakhstan,

²Institute of physics and technology, Almaty, Kazakhstan,

³Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: baitim@physics.kz

Keywords: carbon nanotube, carbonization, nanocrystal of graphite system, carbonate-carboxylate compounds.

Abstract. The structural features and properties of the carbonisation iron-chrome spinel matrix with a developed surface, containing carbon nanosized structure were investigated by IR, Mössbauer X-ray spectroscopies. In the carbonized iron-chrome matrix were identified absorption lines corresponding to nanosystems and carbonate-carboxylate compounds and polyaromatic fused systems. The most obvious finding to emerge from this study is the carbon nanotubes, that at elevated temperatures is formed multiple "single" C-C linkages resulting collective modes carbon nanostructures, including carbon nanotubes. Based on the X-ray phase investigation of obtained structures is showed the presence of graphite nanocrystals size vary with increasing temperature. In the study of the Mössbauer spectra were identified the phase composition of obtained the samples. It was found that the temperature increases observed maximum content of iron carbide.

УДК 539.216; 539.2; 538.91-405

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Б. А. Байтимбетова¹, Ю. А. Рябикин², З. А. Мансуров³

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Физико-технический институт, Алматы, Казахстан,

³Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, науглероживание, нанокристаллы графита, карбонатно-карбоксилатные соединений.

Аннотация. Исследованы структурные особенности и свойства науглероженной матрицы железо-хромовой шпинели с развитой поверхностью, содержащей углеродные наноразмерные структуры методами ИК-Фурье, мессбауэровской и рентгенофазовой спектроскопии. Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено образование карбонатно-карбоксилатных соединений. При повышенных температурах образуются многочисленные "одинарные" С-С связи, обусловленные коллективными модами углеродныхnanoструктур. Рентгенофазовые исследования полученных структур показали наличие в них нанокристаллитов графита, размеры которых закономерно изменяются с увеличением температуры. При изучении мессбауэровских спектров идентифицирован фазовый состав полученных образцов и установлено, что с увеличением температуры наблюдаются максимальное содержание карбида железа.

Введение. В последние годы нанонаука актуальнейшая и наиболее динамично развивающаяся область современной физики твердого тела. Нанотехнологии подарили человечеству новый взгляд на привычные материалы, основным из которых стал углерод. Уменьшение размеров элементов в

микросхемах вызвало новый интерес к углеродным и углеводородным материалам со стороны электронной промышленности [1-3].

Обычно углеродные наноразмерные структуры образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов при повышенных температурах. Условия, способствующие подобным превращениям, весьма разнообразны. Так, углеродные нити и углеродные нанотрубки могут образовываться и в процессе каталитического разложения углеводородов при сравнительно низких температурах [4-10]. Метод получения углеродных нанотрубок на основе науглероживания матрицы является простым и экономичным. Поэтому он с успехом может использоваться для получения наносистем с целью, например, изучения ряда их свойств.

Целью настоящей работы является исследование структуры, оптические свойства и колебательных мод углеродных нанотрубок методами ИК-Фурье, рентгеновской и мессбауэровской спектроскопии, полученных при науглероживании матрицы железохромовой шпинели.

Методика эксперимента. Эксперименты по науглероживанию железохромовой шпинели проводились на проточной пиролизной установке с использованием горючей пропан-бутановой смеси. Были науглерожены 3 серии образцов при следующих условиях. В первой серии образцов скорость потока смеси составляла $W=60$ мл/мин при времени науглероживания $\tau=30$ мин. Во второй серии - $W=75$ мл/мин, $\tau=60$ мин. Температура науглероживания (T_H) первой и второй серии образцов изменялась в пределах $T_H=300\pm800^{\circ}\text{C}$ через 50°C . В третьей серии образцов $W=50$ мл/мин, $\tau=180$ мин, $T_H=600\pm850^{\circ}\text{C}$. Для всех этих серий определялось содержание углерода в образцах. Количество углерода, отложившегося на поверхности исследуемых образцов, определяли методом сжигания навески в кислороде с последующим поглощением образующейся двуокиси углерода раствором гидроокиси бария. Процентное содержание углерода рассчитывали из разницы навесок науглероженных образцов до и после сжигания. Изучениеnanoструктур в науглероженной матрице шпинели проводилось с использованием различных физических методов: рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Фазовый состав образца исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Полученные спектры идентифицировались с использованием рентгеновской базы данных JCPDS. Измерения ИК-спектров исследуемых образцов проводили на ИК-спектрометре UR -20. Образцы готовились в виде таблеток, спрессованных из науглероженной шпинели с добавкой KBr.

Результаты и обсуждения

Методом рентгенофазового анализа обнаружены некоторые особенности образования углеродистых отложений в матрице железохромовой шпинели от температуры науглероживания на образцах третьей серии. Было установлено, что в углеродистых отложениях, образующихся при пиролизе углеводородов в области температур $700\text{-}850^{\circ}\text{C}$, параллельно имеют место процессы, как формирования графита, так и изменения размеров его кристаллитов. Из анализа полуширины рентгеновского пика (рисунок 1) оценивались размеры кристаллитов графита. Установлено, что с повышением температуры наблюдается увеличение размеров кристаллитов графита от $L=6$ нм при 700°C до $L=22$ нм при 850°C (таблица 1) с межплоскостным расстоянием $d=3,37\text{\AA}$.

Таблица 1 – Процентное содержание углерода и размер кристаллитов графита от температуры при различных условиях науглероживания

T, $^{\circ}\text{C}$	C, %			L , нм
	$W=60$ мл/мин, $\tau=30$ мин.	$W=75$ мл/мин, $\tau=60$ мин.	$W=50$ мл/мин, $\tau=180$ мин.	
Исх.	–	–	–	–
500	–	2,01	–	–
550	–	3,25	–	–
600	3,29	3,46	0,38	–
650	3,53	3,61	0,74	–
700	4,89	4,15	1,70	6
750	6,13	6,05	6,56	8
800	7,7	7,89	7,00	14
850	–	–	7,70	22

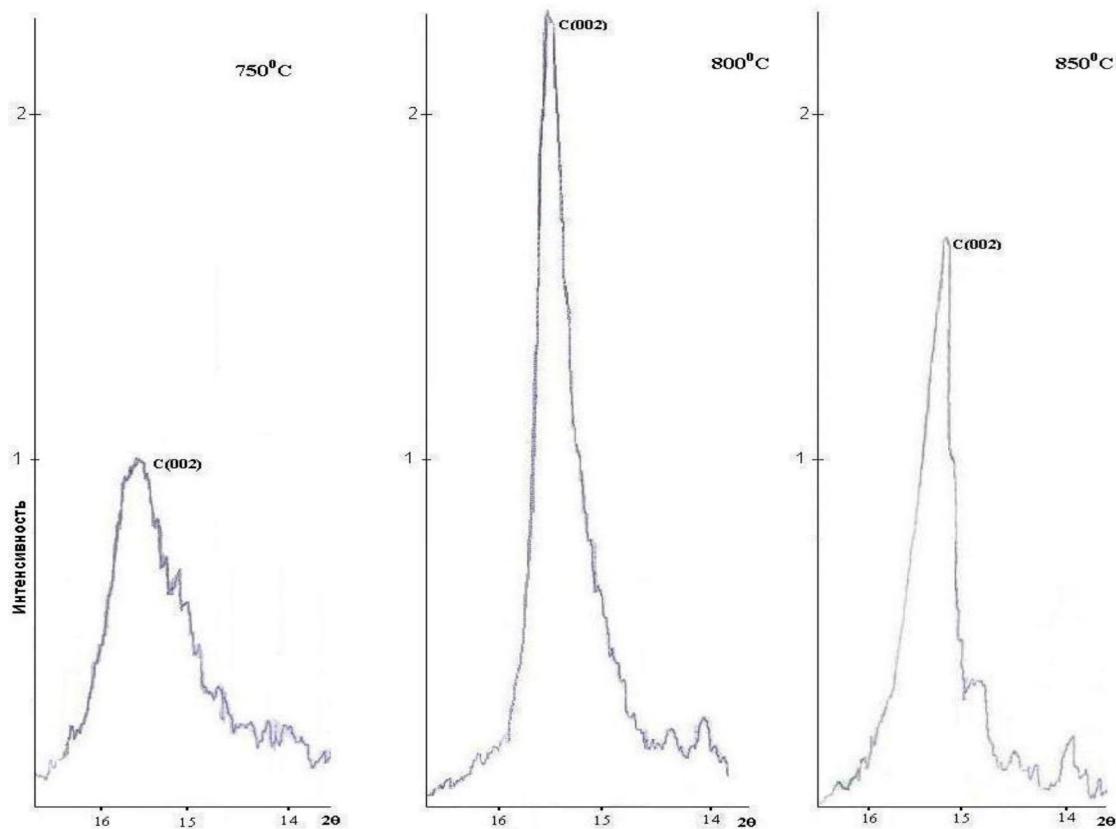


Рисунок 1 – Интенсивности пиков углерода в зависимости от 2θ

Этот факт также свидетельствует и об уплотнении углеродных отложений. На рисунке 2 представлена зависимость изменения размеров кристаллитов графита от температуры.

С повышением температуры науглероживания наноразмеры кристаллитов и интегральная интенсивность спектров кристаллитов графита растут за счет увеличения образующегося количества углерода (таблица 1 и рисунки 2, 3). Минимальная ширина линии спектра графита при температурах 850°C свидетельствует о том, что при этой температуре графит имеет более упорядоченную кристаллическую структуру, чем при предыдущих температурах. Рефлексы C(002) на спектрах измеренных образцов фиксируются в области углов $2\theta=15,25^{\circ}$. Кроме того, при исследованных температурах наблюдаются рефлексы ромбической сингонии Fe_3C в области углов $2\theta=25,75^{\circ}$. Это свидетельствует о наличии карбида железа Fe_3C в матрице науглероженной шпинели.

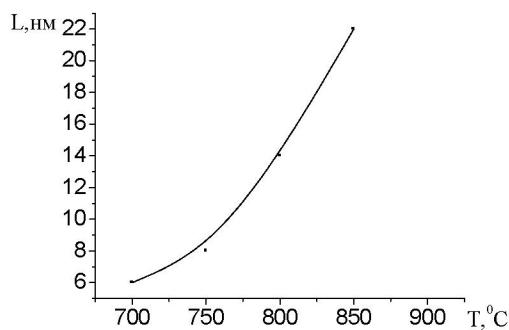


Рисунок 2 – Зависимость размеров кристаллитов от температуры науглероживания

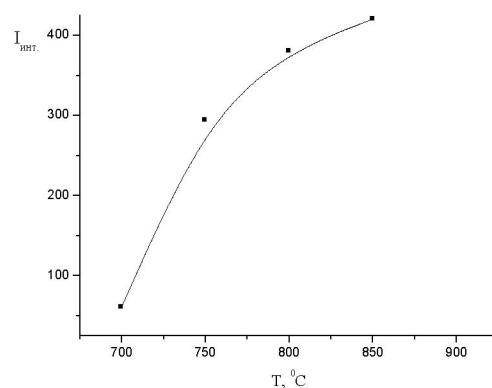


Рисунок 3 – Зависимость интегральной интенсивности углерода от температуры науглероживания

Мессбауэровские спектры исходной и науглероженной при температурах 700-850°C матрицы железохромовой шпинели из третьей серии образцов приведены на рисунке 4. При исследовании данной матрицы методом мессбауэровской спектроскопии получен достаточно сложный спектр, который указывает на наличие в ней большого количества фаз (рисунок 4, таблица 2). Причинами возникновения такой ситуации могут быть следующие факторы: нестехиометрия состава этих фаз, наличие примесей, аморфное состояние ряда фаз и нарушение структурного или магнитного порядка в фазах [11, 12].

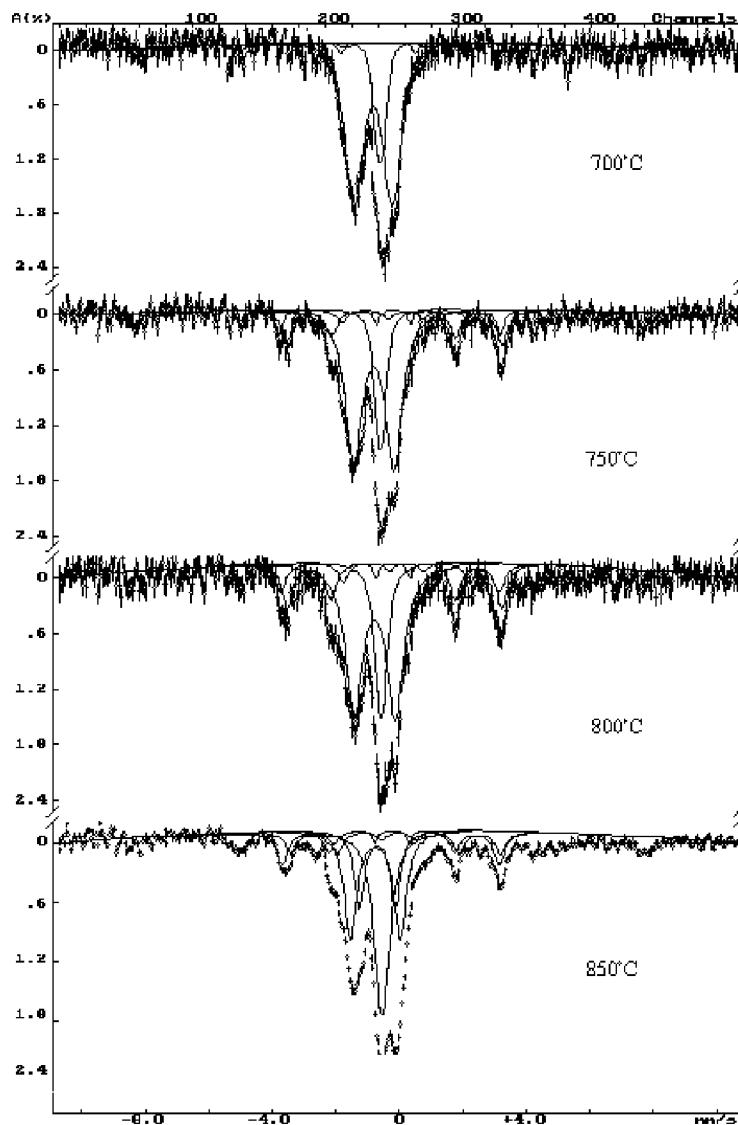


Рисунок 4 – Мессбауэровские спектры образцов

Таблица 2 – Фазовый состав и относительное содержание железа от температуры науглероживания

T, °C	Фазовый состав и относительное содержание железа			
	Fe ₃ O ₄ , % (±0,22)	Fe ⁺² , % (±0,51)	Fe ⁺³ , % (±0,18)	Fe ₃ C, % (±0,25)
Исх.	24,34	57,39	18,27	—
700	13,3	69,92	16,78	—
750	—	57,31	16,8	25,89
800	—	50,17	17,85	31,98
850	—	44,44	28,58	26,98

В данном случае нами использовано описание спектра, основанное на линейной суперпозиции парциальных спектров с квазинепрерывными распределениями параметров. Обработка таких спектров выполнена программой DISTRI-M, которая позволяет восстанавливать функцию распределения параметров мессбауэровского спектра изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, сверхтонкого магнитного поля и ширину резонансной линии [13]. Спектр исходного образца состоит из двух секстетов с параметрами, соответствующими атомам железа, находящегося в тетраэдрических и октаэдрических позициях оксида железа Fe_3O_4 [14]. Внутренняя часть спектра хорошо описывается двумя квадрупольными дублетами. Первый дублет по величине квадрупольного расщепления и изомерного сдвига соответствует атомам железо, находящегося в двухвалентном химическом состоянии. Второй дублет соответствует атомам железо, находящегося в трехвалентном состоянии, параметры которого приведены в таблице 2.

Следует отметить, что внутренняя часть спектра качественно не изменяется в зависимости от температуры нагревания. Что касается подспектра оксида железа, то по мере увеличения температуры отжига, его парциальный вклад в суммарный спектр уменьшается до полного исчезновения при температуре 750°C . Восстановленное при этом железо взаимодействует с углеродом, образуя карбид железа Fe_3C .

Исследования, проведенные, методом мессбауэровской спектроскопии показали, что при температурах 750 – 850°C образуется частица карбида Fe_3C . Максимальное содержание карбида 32% наблюдается в образце нагретом при 800°C , которое приведено в таблице 2.

На образование наносистем в нагретой матрице железохромовой шпинели указывают также и исследования ее методами ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектр нагретой при температуре $T_{\text{H}}=850^{\circ}\text{C}$ матрицы железохромовой шпинели из третьей серии образцов приведен на рисунок 5.

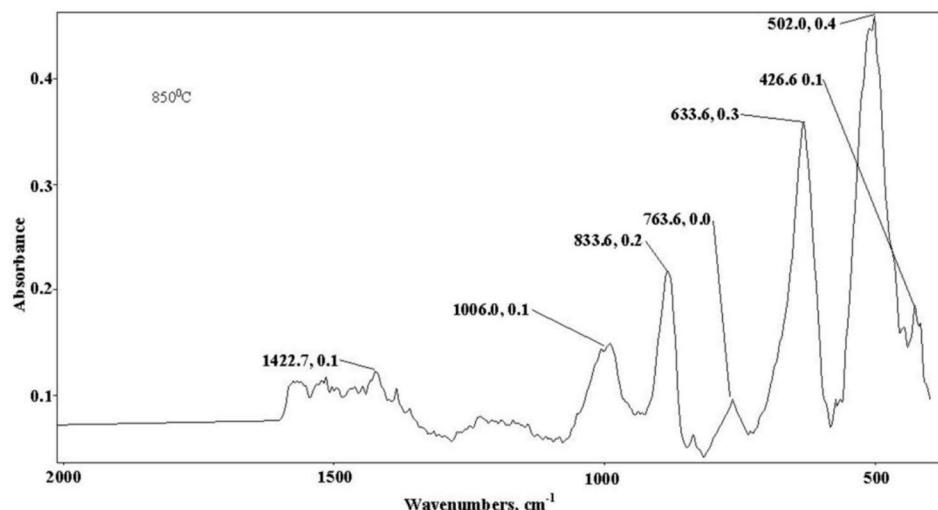


Рисунок 5 – ИК-спектр науглероженной при 850°C шпинели

При температуре 850°C в области 502 – 633 см^{-1} имеются полосы поглощения средней интенсивности, принадлежащие окислам металлов, входящих в состав шпинели. Полосы поглощения в диапазоне 700 – 1200 см^{-1} связаны с десорбцией адсорбированного кислорода и с увеличением доли связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{C}-$. В области спектра 300 – 1650 см^{-1} имеется ряд разрешенных полос поглощения малой и средней интенсивности, которые связаны с накоплением карбонатно-карбоксилатных соединений, а также с образованием наносистем. Полосы поглощения в диапазоне 1422 см^{-1} обусловлены поглощением коллективных мод углеродных наносистем [10, 15], которые встречаются в углеродныхnanoструктурах. По своей структуре наносистемы могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений [15]. Таким образом, ИК-спектроскопические исследования также подтверждают факт образования углеродных наноструктур в матрице железохромовой шпинели.

Заключение. Полученные результаты ИК-Фурье спектроскопических исследований процесса науглероживания железохромовой шпинели позволяют утверждать, что в процессе науглероживания происходит образование карбидов металлов, входящих в состав железохромовой шпинели и в дальнейшем разложение этих карбидов с образованием углерода и углеродных наноструктур. На основании этих данных можно сделать вывод, что колебания «одинарных» -С-С-связей углеродных наноразмерных структур наблюдаются в диапазоне $1300\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$. Поэтому есть основания предположить, что полосы поглощения в диапазоне 1422 см^{-1} обусловлены поглощением коллективных мод углеродных наносистем (многослойные нанотрубки, фуллерены и нанонити). По своей структуре наносистемы могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Рентгенофазовым анализом установлено, что с повышением температуры наблюдается увеличение размеров кристаллитов графита от $L=6 \text{ нм}$ при 700°C до $L=22 \text{ нм}$ при 850°C с межплоскостным расстоянием $d=3,37\text{\AA}$. При изучении мессбауэровских спектров идентифицирован фазовый состав полученных образцов и установлено, что при температуре 800°C в нем наблюдается максимальное содержание (32%) карбида железа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. -2001.-Т.70. -№10. -С. 934-973.
- [2] Kroto H. W. Symmetry, space, starts and C₆₀ (Nobel lecture) // Rev. Mod. Phys. -1997. -V. 69. -P. 703-730.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. - 1991. - V.319. -P. 354-356.
- [4] Jose-Yacaman M. José-Yacamán M., Miki-Yoshida M. and L. Rendón Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure // Applied Physics Letters . -1995. V.62, -№ 6. -P. 657-659.
- [5] Караева А.Р., Маркович В.В., Третьякова В.Ф. Получение углеродных нанотрубок и нановолокон в каталитическом пиролизе метана // ХХТ. - 2005. -№5. -С. 67-75.
- [6] Ebssen T.W. Wetting, Filling And Decorating Carbon Nanotubes // J.Phys. Chem Solids. -1996. -V. 57, № 6-8. - P. 951-955.
- [7] Mekee C.S. Surface Explosions // Appl. Catal. A. -1996. -V.147. -№1.-P. 3-5.
- [8] Рябиков Ю.А., Байтимбетова Б.А., Зашквара О.В., Мансуров З.А. Обнаружение углеродных наноструктур в науглероженной железохромовой шпинели. // Известия высших учебных заведений «Физика». -2007, №1. -С. 87-92.
- [9] Буянов Р.А., Чесноков В.В. Научные основы приготовления углеродминеральных адсорбентов, носителей, катализаторов и композиционных материалов //Журнал прикладной химии. -1997. -Т. 70, -№6. -С. 978-986.
- [10] Чесноков В.В. Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. -2000. -T.69, №7. -С. 675- 692.
- [11] Coquay P., Grave De, Vandenberghe R. E., Peigney A. Mössbauer sspectroscopy involved in the study of the catalytic growth of carbon nanotubes and Laurent Ch. // Hyperfine Interactions -2002. №139/140. -P.289-296.
- [12] Николаев В.Н., Шипилин А.М.. Захарова И.Н. Об оценке наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // Физика твердого тела. -2001. -Т. 8. -С. 1455-1558.
- [13] Rusakov V.S., Christyakova N.I. Mossbauer complex MSRoots-lacamee. Argentina, 1992. -3-7 р.
- [14] Байтимбетова Б.А., Манакова И.А., Верещак М.Ф., Аканеев Б.А., Мансуров З.А. Мессбауэровские и рентгеновские спектры углеродных нанотрубок полученных при зауглероживании железохромовых шпинелей. Программа и материалы II Межд. симпозиума по физике и химии углеродных материалов. Алматы, -2002. - С. 141-143.
- [15] Бричка С.Я., Приходько Г.П. и др. Физико-химические свойства многослойных N-содержащих углеродных нанотрубок //Журнал физической химии -2004. -T.78, №1. -С. 133-138.

REFERENCES

- [1] Rakov E.G. Khimia i primenie uglerodnykh nanotrubok // Uspekhi khimi -2001.-T.70. -№10. -S 934-973.
- [2] Kroto H. W. Symmetry, space, starts and C₆₀ (Nobel lecture) // Rev. Mod. Phys. -1997. -V. 69. -P. 703-730.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. - 1991. - V.319. -P. 354-356.
- [4] Jose-Yacaman M. José-Yacamán M., Miki-Yoshida M. and L. Rendón Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure // Applied Physics Letters . -1995. V.62, -№ 6. -P. 657-659.
- [5] Karaeva A.R., Markovich V.V., Tretyakova V.F. Poluchenie uglerodnykh nanotrubok I nanovolokon v kataliticheskom pirolise metana // KhTT. - 2005. -№5. -S. 67-75.
- [6] Ebssen T.W. Wetting, Filling And Decorating Carbon Nanotubes // J.Phys. Chem Solids. -1996. -V. 57, № 6-8. - P. 951-955.
- [7] Mekee C.S. Surface Explosions // Appl. Catal. A. -1996. -V.147. -№1.-P. 3-5.
- [8] Ryabikin Yu.A., Baitimbetova B.A., Zachkvara O.V., Mansurov Z.A.. Obnarugenie uglerodnikh nanostruktur v sauglerogivanii gelesochromovoi chpineli.. // Izvestya vichikh uchevnikh zavedeni «Fysika». -2007, №1. -S. 87-92
- [9] Buyanov R.A., Chesnakov V. V. Nauchnie osnovy progotobleniya uglerodmineralnykh adsorbentov, nositelei, katalizatorov i kompozitsionnykh materialov //Zhurnal prikladnoi khimi. -1997. -T. 70, -№6. -S. 978-986.

- [10] Buyanov R.A., Chesnakov V.V. Obrasovanie uglerodnykh nitei pri kataliticheskem pazlozheni uglevodorodov na metallach podgruppy zheleza i ich splavach // Uspechi khimi. -2000. -T.69, №7. -S. 675- 692.
- [11] Coquay P., Grave De, Vandenberghe R. E., Peigney A. Mössbauer sspectroscopy involved in the study of the catalytic growth of carbon nanotubes and Laurent Ch. // Hyperfine Interactions -2002. №139/140. -P.289-296.
- [12] Nikolayev V.N., Chpilin A.M.6 Zacharova I.N. Ov ozenke nanochastis s pomochiu effecta Messbauera // Fysika tverdogo tela. -2001. -T. 8. -S. 1455-1558.
- [13] Rusakov V.S., Chistyakova N.I. Mossbauer complex MSRoots-lacamee. Argentina, 1992. -3-7 p.
- [14] Baitimbetova B.A., Manakova I.A., Verechak M.F., Akanaev B.A., Mansurov Z.A. Messbauerovskie i rentgenovskie spektri uglerodnikh nanotrubok poluchennih pri sauglerogivanii gelesochromovih chpinelei. Programma I materiali II Megd. Simposiuma po fizike I himii uglerodnikh materialov. Almati, 2002. - S. 141-143.
- [15] Brichka S.Ya., Prichodko G.P I dr. Phisiko-khimicheskie svoistva mnogosloinykh N-soderzhachikh uglerodnykh nanotrubok // Zhurnal phisicheskoi khimi-2004. -T.78, №1. -S. 133-138.

КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Б. А. Байтімбетова¹, Ю. А. Рябикин², З. А. Мансуров³

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы ұлттық техникалық университет, Алматы, Қазақстан,

²Физика-техникалық институт, Алматы, Қазақстан,

³Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: көміртекті нанотүтікше, көміртектеліну, конденсирленген графиттің нанокристалиттері, карбонатты-карбоксилат байланыстары.

Аннотация. Құрамында көміртекті наноөлшемді құрылымы бар беті дамыған көміртектелген матрицағы темірхромды шпинелдің құрылымдық ерекшеліктері мен қасиетін ИК, рентгенфазалық және мессбауэр спектроскоп әдістерімен зерттеу. ИК-Фурье спектроскоп әдісімен зерттелініп отырған көміртектелген темірхромды матрицада наножүйелердің, сонымен қатар конденсирленген полиароматикалық жүйелер, карбонатты-карбоксилат қосылыстарының жүту сызықтарына идентификация жүргізілді. Температура жоғарылаған сайын көптең “дара” С–С байланыстар мен топтасқан көміртекті нанокұрылымдар модалары, соның ішінде көміртекті нанотүтікшелердің түзілетіні көрсетілген. Рентгенфазалық зерттеу алынған үлгіде нанокристалды графиттің көміртектену температурасы жоғарылаған сайын артатынын көрсетті. Мессбауэр спектрлерін зерттеу барысында көміртектелген үлгіде температурасы жоғарылаған сайын карбид темір арта тусты.

Поступила 03.11.2015 г.