

DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y

УДК: 546.26, 621.382

## ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

А.Р. Караева, С.А. Урванов, Н.В. Казеннов, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Аида Разимовна Караева \*, Сергей Алексеевич Урванов, Никита Владимирович Казеннов,  
Эдуард Борисович Митберг, Владимир Зальманович Мордкович

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7А, Троицк,  
Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: karaevaar@tisnum.ru\*, urvanov@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru,  
mordkovich@tisnum.ru

*Исследованы структурные особенности и электрофизические свойства углеродных нанотрубок, полученных из этанола в присутствии металлоценовых катализаторов (на основе металлоценов элементов VIII группы: Fe, Co и Ni) методом химического осаждения из газовой фазы. Установлено, что использование комплексных металлоценовых катализаторов в виде смесей нескольких различных металлоценов приводит к неожиданным кооперативным эффектам. Такие эффекты не наблюдаются при использовании индивидуальных металлоценов, в том числе часто используемых ферроценов. Выход углеродных нанотрубок увеличивается почти в два раза при определенных значениях отношений металлов в двух- и трехкомпонентных композициях Fe-Ni, Fe-Co или Fe-Co-Ni по сравнению с монометаллическим катализатором Fe, Co или Ni. Образование монокристаллических металлических ядер из Ni, Co и сплавов этих металлов с Fe в виде прямых наностержней внутри углеродных нанотрубок было наиболее интересным эффектом. Самые длинные ядра Ni имели длину более, чем 150 мкм при диаметре всего в несколько мкм. Выявлено, что электропроводность массива углеродных нанотрубок сильно зависит от природы катализатора. Электропроводность массивов нанотрубок повышается при использовании индивидуальных металлов в ряду Ni-Co-Fe и при увеличении содержания активного Fe в смесях Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Co-Ni более, чем на два порядка, от  $1,2 \cdot 10^2$  до  $9,4 \cdot 10^4$  См/м. Направленное изменение электрофизических свойств нанотрубок позволит значительно расширить их использование в качестве наполнителя композитов, фототермических и перестраиваемых магнитных наноматериалов с планируемой электропроводностью.*

**Ключевые слова:** углерод, нанотрубки, металлоцен, электропроводность

### Для цитирования:

Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности углеродных нанотрубок, полученных в присутствии металлоценов элементов VIII группы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4–9

### For citation:

Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Features of carbon nanotubes obtained in presence of metallocenes of group VIII elements. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 12. P. 4–9

## FEATURES OF CARBON NANOTUBES OBTAINED IN PRESENCE OF METALLOCENES OF GROUP VIII ELEMENTS

A.R. Karaeva, S.A. Urvanov, N.V. Kazennov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich

Aida R. Karaeva \*, Sergey A. Urvanov, Nikita V. Kazennov, Eduard B. Mitberg, Vladimir Z. Mordkovich  
 Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia  
 E-mail: karaevaar@tisnum.ru \*, urvanov@tisnum.ru, kazennov@tisnum.ru, mitbergeb@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*Aerosol synthesis of carbon nanotubes from ethanol in the presence of metallocene-derived catalysts (group VIII (Fe, Co, Ni) metallocenes were employed) is reported. It was established that the use of complex metallocene catalysts based on several different metallocenes leads to unexpected cooperative effects, which are not observed in case of individual metallocenes especially in case of a commonly used ferrocene catalyst  $Fe(C_5H_5)_2$ . The yield of carbon nanotubes was almost doubled at certain values of Fe/Co/Ni ratio as compared with pure Fe catalyst. The formation of straight monocrystal metal kernels inside the carbon nanotubes was the most interesting effect. The longest Ni kernels grew more than 1500 nm long. The electrical conductivity of carbon nanotubes depends strongly on the nature of the catalyst. The variation of individual metals in the Ni-Co-Fe range or increase in the content of active Fe in Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Co-Ni mixtures leads to an increase in the conductivity of nanotube samples by the order of magnitude, i.e. from  $1.2 \cdot 10^2$  to  $9.4 \cdot 10^4$  S/m. A controlled change in the electrophysical properties of the nanotubes can make it possible to expand their use as fillers in composites, photothermal and tunable magnetic nanomaterials with pre-designed electrical conductivity and other electromagnetic properties.*

**Key words:** carbon, nanotube, metallocene, electrical conductivity

### ВВЕДЕНИЕ

Из литературы известно большое количество методов получения углеродных нанотрубок (УНТ) разных размеров (диаметр, длина) с необычными свойствами и структурой. Наиболее продуктивным методом считается каталитический метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) [1, 2]. Металлоцены Fe, Co, Ni являются подходящими прекурсорами катализаторов, поскольку разлагаются с образованием наночастиц металла при относительно низких температурах. Для формирования УНТ это имеет очень важное значение, поскольку внутренний диаметр нанотрубки определяется размером наночастицы металла [3].

При аэрозольном каталитическом синтезе образуется «эластичный дым» из длинных (не менее сотен мкм) УНТ [4-9] относительно небольшого диаметра. Трехкомпонентную реакционную смесь из углеродсодержащего соединения, тиафена и катализатора подают в реактор сверху-вниз (Cambridge Process) либо снизу-вверх (Moscow Process). Сформированный в реакторе «эластичный дым» с помощью специального захвата вытягивается из реактора, формируя тонкую

нить/чулок, и наматывается на приемную катушку. Следует отметить, что при любом способе подачи реакционной смеси с ферроценом, «сверху вниз» или «снизу вверх», углеродные нанотрубки получаются в форме «эластичного дыма».

Целью данной работы является изучение влияния использования кобальтоцена или никелоцена или их смесей с ферроценом на результаты аэрозольного синтеза УНТ, реализованного в нашей более ранней работе [10-13] с использованием только ферроцена. Следует учитывать при этом, что работ, где в качестве катализаторов используют кобальтоцен [14], никелоцен [15, 16] или комбинации их с ферроценом [17-19], немного.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве предшественников катализатора использовали ферроцен, кобальтоцен и никелоцен, а также их смеси в различных соотношениях (1:1, 3:1, 9:1 и 1:3 для бинарных смесей и 1:1:1 для тройной смеси). Используемые металлоцены имеют близкие температуры плавления и относительно низкую температуру сублимации (150-300 °С). Расчеты давления насыщенных паров по

уравнению Антуана на основе данных [20] показали, что можно рассчитывать на достаточно равномерное испарение металлоценов из смесей.

Экспериментальные работы по синтезу УНТ проводили методом CVD на лабораторной установке в проточном кварцевом реакторе вертикального типа. Синтез УНТ происходил на поверхности каталитических частиц Fe, Co и Ni, взвешенных в потоке газа-носителя. Реакционная парогазовая смесь из этанола, тиофена и катализатора в виде аэрозоля в потоке водорода поступала в зону синтеза реактора снизу-вверх. Соотношения исходных реагентов соответствовали составу смеси в наших более ранних экспериментальных работах [7]. Массовая концентрация катализатора, необходимая для непрерывного образования аэрогелевого чулка из УНТ, составляла 1% масс. Нанотрубки синтезировали при температуре 1150 °С. Полученный продукт УНТ собирали в холодной зоне верхней части реактора.

Структурные характеристики образцов УНТ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2010 и растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-7600F с приставкой EDX. Электропроводность измеряли четырехконтактным методом при помощи Keithley 4200 SCS на образцах в форме полосок толщиной 20 мкм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конечный углеродный продукт из нанотрубок получался в основном в виде аэрогелевого «чулка», который собирали манипулятором в холодной части реактора. И только в случае применения 100% никелоцена и смесей металлоценов Fe:Ni и Fe:Co равном 25:75 образуются спутанные нити. В ходе проведения синтеза нанотрубок выявлена экстремальная зависимость выхода УНТ от состава катализатора. Так, на рис. 1 показано, как от содержания никелоцена в биметаллическом катализаторе Fe-Ni меняется выход продукта. На гистограмме видно, что содержание никелоцена 25-50% масс в биметаллическом аэрозольном катализаторе Fe-Ni увеличивает существенно выход нанотрубок до 75%. Если в катализаторе Fe-Ni содержание никелоцена выше 50% или ниже 25% масс, то выход нанотрубок уменьшается. Такой экстремальный эффект может быть обусловлен наименьшей энергией растворимости углерода в активных частицах Fe и Ni при соотношениях металлоценов Fe:Ni = 50:50 и Fe:Ni = 75:25. Высокое содержание железа в катализаторе Fe:Ni приводит к более высокой активности в росте нанотрубок

по сравнению с другими массовыми отношениями, что свидетельствует о том, что растворимость углерода в наночастице Fe выше, чем в Ni.

Итак, биметаллоценовые Fe:Ni катализаторы с более высоким содержанием железа проявляют более высокую активность в росте нанотрубок по сравнению со случаем, когда никелоцена больше 50% или ниже 25% масс. Аналогичный экстремальный характер зависимости выхода нанотрубок от состава катализатора выявлен и для биметаллоценового Fe-Co катализатора с экстремумом при соотношениях Fe:Co = 50:50 и Fe:Co = 75:25.

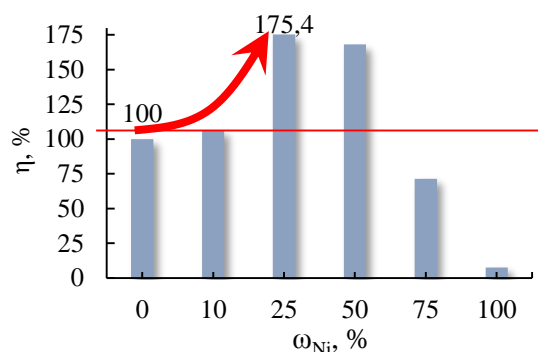


Рис. 1. Гистограмма зависимости выхода нанотрубок от состава Ni в биметаллическом катализаторе с экстремумом Fe:Ni=50:50 и 75:25

Fig. 1. Dependence of the nanotube yield on the Fe:Ni ratio with maxima at Fe:Ni=50:50 and 75:25

Можно предположить, что растворимость углерода в наночастице Fe выше, чем в Co или Ni, поэтому вероятность формирования нанотрубок выше в смеси с высоким содержанием наночастиц Fe. В настоящей работе диффундирование углерода быстрее протекает в биметаллических катализаторах Fe-Co и Fe-Ni, чем в случае монометаллоценов Co или Ni.

Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что атомы углерода диффундируют быстрее в биметаллических Fe-Co и Fe-Ni катализаторах с высоким содержанием железа, чем в монометаллических катализаторах Co и Ni. Здесь необходимо отметить проявление синергетического эффекта биметаллического катализатора. Публикаций, посвященных синергетическому эффекту, который наблюдается при объединении двух или более металлов, в литературе достаточно [10, 14]. Взаимная диффузия двух или трех активных наночастиц по сравнению с одной наночастицей значительно увеличивает не только скорость роста нанотрубок, но и улучшает однородность, качество продукта, дает более узкое распределение наночастиц по размерам и пр.

Известно, что рост нанотрубок на поверхности активного металла происходит за счет диф-

фузии углерода через металлическую частицу, а также сегрегацию углерода в виде упорядоченных графеновых слоев. В наших экспериментах непрерывная сегрегация углерода в виде графеновых слоев приводит к образованию непрерывного монотрубка из нанотрубок. Исследования такого УНТ-чулка из ферроцена с помощью электронного микроскопа показали, что они в основном состоят из пучков длинных двустенных нанотрубок (до 70%) с распределением диаметра 1,5-3,5 нм и длиной более 1500 нм. Графеновые слои таких углеродных нанотрубок ориентированы в длинных пучках. Содержание железа в исходных неочищенных УНТ по данным EDX и ТГА составляет 2-10% масс, в очищенных – 0,2-2% масс.

При использовании никелоцена или увеличении общей массы никелоцена или кобальтоцена в биметаллическом катализаторе (до 75% и более), образование непрерывного аэрогеля УНТ-чулка не наблюдали, углеродные нанотрубки образовывались в виде запутанных нитей. Исследования нанотрубок методом SEM высокого разрешения показали, что в зависимости от используемого катализатора морфология нанотрубок сильно отличается.

Исследования образцов УНТ методом ТЕМ (просвечивающей электронной микроскопии) показали образование металлических и неметаллических нанотрубок (рис. 2, 3). Во внутренних каналах углеродных нанотрубок происходит формирование «наностержней» из никеля, кобальта и сплавов этих металлов с железом. Дифракционное исследование показало, что «наностержни» состоят из металлов и представляют собой монокристалл. На рис. 2 показаны нанотрубки, содержащие Ni и Ni-Fe. Все металлические частицы имеют ГЦК структуру и ориентированы в направлении роста нанотрубки [200].

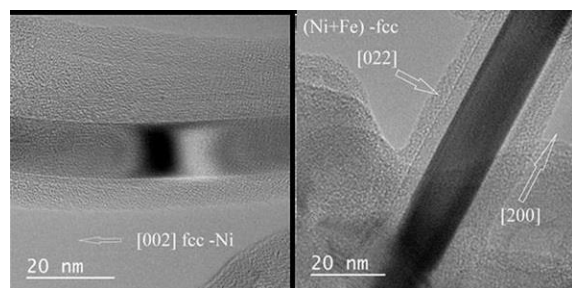


Рис. 2. ТЕМ изображения нанотрубок с «наностержнями» из Ni и сплава Ni-Fe внутри. Кристаллы наностержней ориентированы [200] в направлении роста нанотрубки

Fig. 2. TEM images of carbon nanotubes with Ni and Ni-Fe monocrystal nanokernels inside. The [200] monocrystal direction is aligned along the nanotube growth

Любопытный результат был получен для нанотрубки, содержащей металлический сплав Fe-Ni-Co (рис. 3) в «наностержне». Сочетания трех активных металлов катализатора в настоящей работе также приводят к одной и той же ориентации ГЦК-наполнителя в нанотрубке в направлении роста [200]. Здесь показана также дифракционная картина «наностержня» из сплава металлического Fe-Ni-Co. EELS подтвердил наличие в «наностержне» сплава всех трех металлов, где отношение Fe:Ni:Co = 3:1:1. Несмотря на то, что соотношение исходной смеси трех металлоценов было равным (таблица), в сплаве содержание железа всегда преобладает. Такой эффект характерен и для биметаллоценовых катализаторов Fe-Ni и Fe-Co.

Капиллярный эффект заполнения растущей углеродной нанотрубки был обнаружен с использованием, как одного металлоцена, так и би- и триметаллоценовых смесей. Заполнение нанотрубки каталитической частицей приводит к формированию «наностержней» длиной более 1000 нм и даже 1500 нм. Итак, атомы углерода, диффундируют через частицы железа лучше и в объеме, тогда как через частицы Co и Ni диффузия углерода в основном протекает на поверхности металлической частицы.

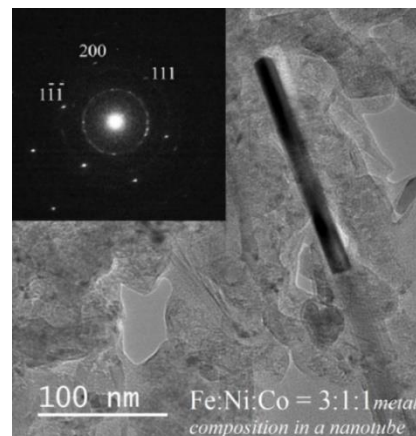


Рис. 3. ТЕМ нанотрубок и «наностержней» из смеси металлоценов Fe-Co-Ni в направлении роста [200]; дифракционная картина во врезке

Fig. 3. TEM image and diffraction pattern (in the inset) of a Fe-Co-Ni nanokernel inside a carbon nanotube

Были проведены измерения электрического сопротивления образцов УНТ, полученных на металлоценах Fe, Co, Ni и их комбинации. Результаты представлены в таблице. Удельная электропроводность находится в пределах  $1,2 \cdot 10^2$  до  $9,4 \cdot 10^4$  См/м. Причинами такого разброса значений являются морфология и структурные особен-

ности синтезированных УНТ, их различная длина, неоднородность углеродного массива.

Таблица

Электрическая проводимость углеродных нанотрубок  
Table. Electrical conductivity of the synthesized carbon nanotubes

№	Активный металл	Соотношение компонентов катализатора	Удельная электропроводность, См/м
1	Fe	100	$3,0 \cdot 10^3$
2	Ni	100	$1,5 \cdot 10^2$
3	Co	100	$1,2 \cdot 10^3$
4	Fe:Ni	25:75	$1,2 \cdot 10^2$
5	Fe:Ni	50:50	$2,3 \cdot 10^3$
6	Fe:Ni	75:25	$5,4 \cdot 10^3$
7	Fe:Ni	90:10	$8,2 \cdot 10^3$
8	Fe:Co	25:75	$6,5 \cdot 10^2$
9	Fe:Co	50:50	$1,7 \cdot 10^3$
10	Fe:Co	75:25	$2,7 \cdot 10^3$
11	Ni:Co	50:50	$5,5 \cdot 10^2$
12	Fe:Ni:Co	33:33:33	$1,0 \cdot 10^3$
13	Fe*	100	$9,4 \cdot 10^4$

\*после термохимической обработки

SEM и TEM-изображения массивов нанотрубок, полученных на различных металлоценовых катализаторах группы железа, показали, что на ферроцене получают пучки выровненных однородных нанотрубок, что обеспечивает более высокую электропроводность. Изменение морфологии и структуры нанотрубок в зависимости от природы металлоцена, соответственно, приводит к изменению их электрофизических свойств. Так, в ряду монометаллоценов Ni-Co-Fe электропроводность возрастает от  $1,5 \cdot 10^2$  до  $3,0 \cdot 10^3$  См/м. Из таблицы видно, что чем выше содержание частиц Fe в смеси Fe-Ni (№ 4-7), тем выше электропроводность. Такая же тенденция характерна и для смеси Fe-Co (№ 8-10). Высокое содержание частиц железа в биметаллическом катализаторе позволяет получать больше нанотрубок с выровненной структурой, в связи с чем и наблюдаем повышение электропроводности в этих образцах.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, использование как индивидуальных металлоценов, так и их комбинаций влияет на структуру и электрофизические свойства образующихся углеродных нанотрубок. Это открывает возможность улучшить контроль процесса с возможностью изменять свойства продукта, а также расширить использование таких нано-

трубок в качестве наполнителя полимерных композиций с планируемой электропроводностью.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Bronikowski M.J. CVD growth of carbon nanotube bundle arrays. *Carbon*. 2006. V. 44. P. 2822-2832. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.03.022.
2. Brukh R., Mitra S. Mechanism of carbon nanotube growth by CVD. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 424. P. 126-132. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.04.028.
3. Zhao T.K., Liu X., Jiao S., Han J. Diameter-controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 652-654. P. 151-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.151.
4. Weller L., Smail F.R., Elliott J.A., Windle A.H. Mapping the parameter space for direct-spun carbon nanotube aerogels. *Carbon*. 2019. V. 146. P. 789-812. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.091.
5. Rodiles X., Reguero V., Vila M., Alemán B., Arévalo L., Fresno F., de la Peña O'Shea V. A., Vilatela J. J. Carbon nanotube synthesis and spinning as macroscopic fibers assisted by the ceramic reactor tube. *Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 9239. DOI: 10.1038/s41598-019-45638-6.
6. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R. Prospective ways for production and application of longer carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2010. V. 18. P. 516-522. DOI: 10.1080/1536383x.2010.488520.
7. Kuwana K., Saito K. Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 2088 - 2095. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.016.
8. Li Y.L., Kinloch I.A., Windle A.H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis. *Science*. 2004. V. 304. P. 276-278. DOI: 10.1126/science.1094982.
9. Reguero V., Alemán B., Vilatela J.J. Controlling carbon nanotube type in macroscopic fibers synthesized by the direct spinning process. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 3550-3557. DOI: 10.1021/cm501187x.
10. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools. *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 83. P. 15-20. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.01.017.
11. Karaeva A.R., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Mordkovich, V.Z. Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools. *Mats Tod: Proc.* 2018. V. 5. P. 25951-25955. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.010.
12. Kulnitskiy B.A., Mordkovich, V.Z., Urvanov S.A., Blank V.D. Cubic and tetragonal maghemite formation inside carbon nanotubes under CVD process conditions. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. P. 913-918. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1784146.

13. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mordkovich V.Z.** Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor. *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 2012. V. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
14. **Kumari R., Tyagi P.K., Puri N.K.** Electron irradiation induced wall-to-wall joining of multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 453. P. 153–158. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.05.055.
15. **Savilov S.V., Cherkasov N., Egorov A.V.** Sulphur-free synthesis of helical carbon nanotubes. *Mater. Technol.* 2016. V. 30. P. 115–120. DOI: 10.1080/10667857.2015.1127700.
16. **Bokhonov B.B., Ukhina A.V., Dudina D.V., Katsui H.** Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals. *Ceram. Int.* 2017. V. 6. P. 10606–10609. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.021.
17. **Sen R., Govindaraj A., Rao C.** Carbon nanotubes by metalocene route. *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 267. P. 276–280. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00080-8.
18. **Asokan V., Madsen D.N., Kosinski P., Myrseth V.** Transformation of carbon black into carbon nanotubes: the effect of catalysts. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.* 2015. V. 30. P. 19–29. DOI: 10.1016/S1872-5805(15)60172-X.
19. **Moon S.Y., Kim W.S.** The Synergistic Effect of a Bimetallic Catalyst for the Synthesis of Carbon Nanotube Aerogels. *Chem. - A Eur. J.* 2019. V. 25. P. 13635–13639. DOI: 10.1002/chem.201903273.
20. **Torres-Gómez L.A., Barreiro-Rodríguez G., Méndez-Ruiz F.** Vapour pressures and enthalpies of sublimation of ferrocene, cobaltocene and nickelocene. *Thermochim. Acta.* 1988. V. 124. P. 179–183. DOI: 10.1016/0040-6031(88)87020-5.

Поступила в редакцию 07.10.2020  
Принята к опубликованию 28.10.2020

Received 07.10.2020  
Accepted 28.10.2020