

В.О. Хаврус, Н.В. Лемеш, С.В. Гордійчук, А.І. Трипольський,
Т.С. Іващенко, П.Є. Стрижак

Синтез вуглецевих нанотрубок шляхом каталітичного розкладу етилену на поверхні нікелевих наночастинок

*Інститут фізичної хімії ім.Л.В. Писаржевського НАН України, пр.Науки, 31, Київ, 03028,
тел. (044)525-6765, e-mail: vhavrus@yahoo.com*

Етилен використано як джерело вуглецю для синтезу багатостінкових вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) шляхом хімічного каталітичного осадження з газової фази (ХКОГФ) над наночастинками нікелю, приготованими розкладом та відновленням $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ за м'яких умов. Вихід очищених БСВНТ складає близько 2 г на 1 г каталізатора протягом 1 години синтезу. Активну фазу для росту нанотрубок готували *in situ* шляхом відновлення $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ воднем при 450-500 °С з наступним розкладом етиленвмісної газової суміші при температурі 750 °С. Суттєві кількості БСВНТ можна одержати лише тоді, коли реакційна суміш містить водяну пару в досить вузькому діапазоні концентрацій $(1.7-5.0) \cdot 10^{-3}$ мольних часток. Продукти реакції містять БСВНТ з діаметром в діапазоні від 20 до 60 з довжиною до кількох мікрометрів. Неочищений продукт містить близько 50% (мас.) вуглецевих нанотрубок. Очищення одержаного матеріалу була проведена ультразвуком з наступним кип'ятінням в концентрованій азотній кислоті. Така післясинтетична обробка дозволяє одержати чисті БСВНТ.

Ключові слова: Багатостінкові вуглецеві нанотрубки, етилен, піроліз, вплив води, хімічне осадження з газової фази.

Стаття постуила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Відкриття трубчастих вуглецевих наноструктур (нанотрубок та та нановолокон) відкрило нові шляхи для їх наукових та промислових застосувань завдяки винятковим фізичним та хімічним властивостям [1-3]. Хімічна інертність та розвинена поверхня цих наноструктурованих вуглецевих матеріалів порівняно з традиційними різновидами активованого вугілля дозволяє використовувати їх як новий клас носіїв каталізаторів [4-8] або адсорбенти для зберігання малих молекул та частинок [9-12]. Велика довжина та малий діаметр вуглецевих нанотрубок (ВНТ) суттєво змінюють фізичні та хімічні властивості сполук, розміщених всередині, отже, внутрішня порожнина вуглецевої нанотрубки може слугувати нанореактором [8,13].

Широке використання ВНТ все ще стримується високими затратами для їх синтезу. Існуючі методи синтезу не піддаються легкому масштабуванню до промислових розмірів та здійснюються в жорстких умовах. Каталітичні методи мають потенційні переваги порівняно з традиційними методами синтезу ВНТ. Саме каталітичні методи дозволяють формувати частинки каталізатора з певним розміром та можуть бути масштабовані до промислового

розміру, наслідком чого є зниження вартості виробництва. Контроль морфології ВНТ може бути прецизійно здійснений через підбір структури каталізатора та складу вихідних сполук [14,15]. Найбільш важлива проблема синтезу ВНТ полягає в приготуванні каталітичних частинок з розміром в нанометровому діапазоні. При зниженні розміру каталітичної частинки на ній відповідно можуть утворюватися аморфний вуглець, вуглецеві волокна або вуглецеві нанотрубки [14,16,17]. Незважаючи на суттєву кількість досліджень, які ведуться по цій темі, триває пошук великомасштабного та недорогого способу синтезу чистих наноструктурованих матеріалів для їх потенційних застосувань. В ряді останніх досліджень описані параметри синтезу ВНТ з відносно високим виходом [18-20].

Метою цієї роботи є розробка методу синтезу багатостінкових вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) за допомогою хімічного осадження з газової фази (ХОГФ, англійський еквівалент "chemical vapor deposition", скорочено CVD) над наночастинками нікелю, синтезованими *in-situ* шляхом м'якого відновлення $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при температурі 450-500 °С. Наступний ріст ВНТ проведений при 750 °С з використанням газової суміші, яка складається з

етилену, водню та аргону в певних співвідношеннях в присутності водяної пари. Ми змінювали концентрацію джерела вуглецю аби знайти оптимальні умови синтезу ВНТ з високою чистотою та виходом. Етилен та $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ були обрані як вихідні реагенти синтезу ВНТ оскільки вони є відносно дешевими та нетоксичними сполуками. Мікроструктуру ВНТ аналізували за допомогою скануючої/трансмісійної електронної мікроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання (КР).

I. Експериментальна частина

1.1. Приготування каталізатора

Нікелевий каталізатор, який дозволяє синтезувати ВНТ, був нанесений в кварцовий човник у вигляді нітрату (5 мл 1М водного розчину). Площа дна човника складала 5 cm^2 . Після висушування протягом 1 год при 180°C човник розмістили всередині кварцової трубки (діаметр 1"), розміщеної в горизонтальній трубчастій пічці (розмір зони нагріву 15"), де послідовно здійснили відновлення каталізатора та синтез ВНТ. Відновлення каталізатора проводили в м'яких умовах при температурі $450 \dots 500^\circ \text{C}$ шляхом пропускання протягом 1 год. через кварцову трубку суміші 10% (об.) водню (чистота 99,99%) в аргоні (чистота 99,99%) в суміші з Ag (99,99%) зі швидкістю 1000 мл/хв. М'які умови та повільне відновлення NiO дозволило одержати високодисперсні активні наночастинки нікелю, розташовані на дні кварцового човника.

1.2. Ріст ВНТ та їх очищення

Відразу після відновлення каталізатора температуру пічки швидко збільшили ($15^\circ \text{C}/\text{хв}$) до 750°C . Після цього газовий потік був заміщений сумішшю водню (400 мл/хв), аргону (600 мл/хв) та насиченого водяною парою етилену (99,99%) як джерела вуглецю. Швидкість подачі етилену змінювали в різних експериментах. Водяну пару використовували як слабкий окисник, який має селективно видаляти аморфний вуглець, але не руйнує ВНТ при температурі росту [21]. В роботі [22] було встановлено, що вода діє як промотуючий агент, який зберігає каталітичну активність каталізатора. В більшості проведених експериментів невелику та контрольовану кількість водяної пари подавали шляхом пропускання етилену через спеціальну термостатовану склянку при температурі 25°C . ХОГФ для синтезу ВНТ у всіх випадках здійснювали при 750°C протягом 30 хв.

Після завершення синтезу живлення трубчастої пічки та подачу етилену відключали, зразок охолоджувався природним шляхом в потоці аргону з воднем. При досягненні кімнатної температури човник з каталізатором та вуглецевим матеріалом виймали та зважували для визначення виходу вуглецевого матеріалу після синтезу (m_G). m_G розраховували як різницю між вагою човника з

каталізатором та вуглецевим матеріалом після синтезу, вагою порожнього човника та вагою металевих частинок, розрахованих виходячи з кількості нітрату нікелю, внесеного в човник. Експеримент при незмінних умовах повторювали 5-6 разів для накопичення синтезованого матеріалу.

Синтезований матеріал видаляли з човника та обробляли ультразвуком у воді. Після фільтрування його кип'ятили протягом 1 год в концентрованій HNO_3 для видалення каталізатора та часткового окиснення аморфного вуглецю. Одержаний вуглецевий матеріал зважували для визначення виходу після очищення (m_P).

Виходи ВНТ після синтезу та очищення (відповідно M_G та M_P) визначали відповідно до наступного виразу:

$$\text{Вихід}_{\text{ВНТ}} \cdot (z/z) = m / M_{\text{кат}}$$

де m – середня вага вуглецевих зразків, одержаних при незмінних експериментальних умовах, $M_{\text{кат}}$ ($\sim 0,29 \text{ г}$) – вага металевих частинок, нанесених на дно човника.

Для дослідження морфології зразків використовували скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) марки Field Emission Gun Hitachi S-4700, обладнаний скануючо-трансмісійним детектором (СТЕМ). Детальні зображення внутрішньої структури ВНТ здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) високої розподільної здатності марки JEOL2010.

II. Результати та їх обговорення

2.1. Стан каталізатора у вихідному матеріалі

Морфологію вуглецевих наноструктур, одержаних відразу після ХОГФ, досліджували за допомогою СЕМ. Типове зображення (рис. 1а) вказує на присутність вуглецевих нанотрубок, оточених аморфним вуглецем. На рис. 1б наведене відповідне рис. 1а зображення, одержане за допомогою скануючо-трансмійсного детектора мікроскопа (зображення в світлому полі), яке дозволяє дослідити внутрішню структуру матеріалу та розташування металевих частинок. Чорні плями відповідають нікелевим наночастинкам. Аналіз даних, наведених на рис. 1б показує, що наночастинки каталізатора мають розмір в діапазоні 20-50 нм та подекуди оточені цибулиноподібними структурами в присутності ВНТ. Ймовірно, такий розмір частинок каталізатора є достатнім для утворення ВНТ, оскільки він спостерігався у всіх експериментах. Обидва зображення вказують на те, що ВНТ є неоднорідними по діаметру ($\sim 20\text{-}60 \text{ нм}$) та мають довжину до кількох мікрометрів. Протягом росту ВНТ в їх структурі з'являються деякі дефекти, які викликають зміну напрямку росту.

Наведене на рис. 1б СТЕМ зображення вказує на присутність ВНТ як з відкритими, так і закритими кінцями. Деякі з них містять металеві частинки каталізатора, що свідчить про те, що головним способом росту ВНТ є ріст з кінця [14]. Всередині

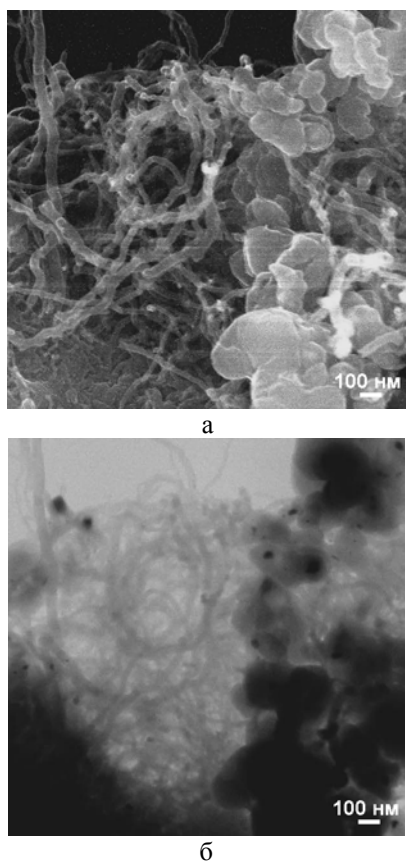


Рис. 1. СЕМ (а) та відповідне СТЕМ (б) зображення нанотрубок, наночастинок Ni та сажі у вихідному матеріалі, синтезованому в газовому потоці (швидкість подачі етилену – 110 мл/хв, інші умови наведені в тексті) над нікелевим каталізатором при 750 °С без післясинтетичної обробки.

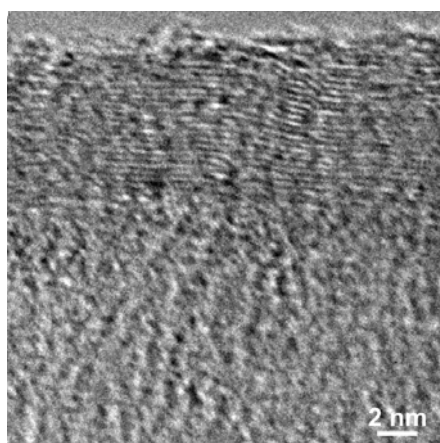


Рис. 2. ТЕМ високої розподільної здатності стінки окремої БСВНТ. Зображення вказує на наявність висококристалічних графенових площин, паралельних осі трубки. Умови такі ж, як на рис. 1.

цибулиноподібних структур спостерігається наявність нікелевих частинок, вказуючи на те, що протягом синтезу вони ізолювалися шаром вуглецю. Ці ізолювані частинки каталізатора були недоступними для вихідних реагентів, внаслідок чого вони повністю дезактивувалися і не брали участі в

подальшому рості ВНТ.

На рис. 2 наведено ТЕМ зображення високої розподільної здатності, яке свідчить про багатостінкову структуру ВНТ та наявність широкого каналу всередині. Стінка ВНТ містить кілька десятків висококристалічних графенових площин. Середня відстань між ними дорівнює 0,34 нм, що відповідає відомому для БСВНТ значенню [23].

Наведені результати вказують на те, що каталітичне відновлення $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при м'яких умовах дозволяє одержати наночастинок нікелю, які придатні для синтезу БСВНТ. Це підтверджує ідею, що каталізатор відіграє ключову роль в процесі росту ВНТ. Відомо, що ВНТ ростуть на наночастинках каталізатора, сформованих в ході попередньої підготовки [17]. Ймовірно, що розмір наночастинок нікелю керує діаметром синтезованих БСВНТ.

2.2. Аналіз властивостей спектрів комбінаційного розсіювання та виходу БСВНТ в залежності від швидкості подачі етилену

Спектри КР одержували для очищених зразків з використанням спектрометру КР (марка ДФС-24) з розподільною здатністю 2 cm^{-1} з використанням збудження аргонним лазером з довжиною хвилі $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ (2,41 eВ). Аналіз даних,

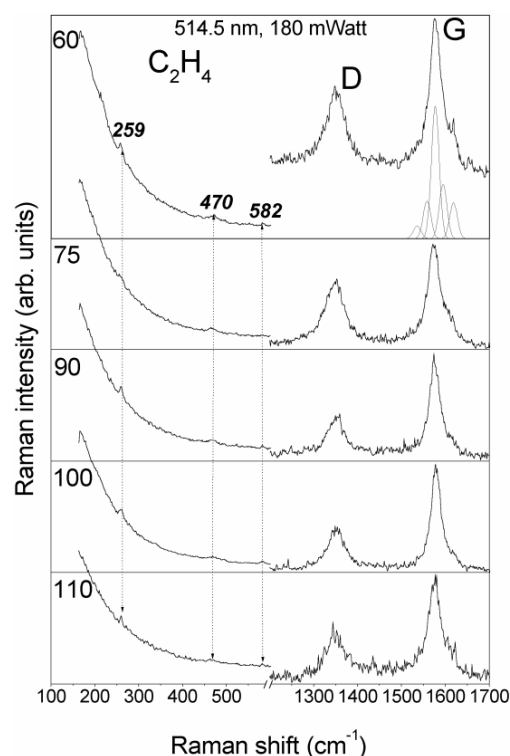


Рис. 3. Спектри КР очищених БСВНТ, одержаних при різних швидкостях подачі C_2H_4 , які наведені в лівому верхньому кутку відповідної залежності. Вертикальні пунктирні лінії (їх положення позначено числами, записаними курсивом) відзначають слабкі піки, які відповідають радіальним коливанням. В діапазоні $600 \dots 1200 \text{ cm}^{-1}$ піки відсутні. Гаусіани демонструють положення розщеплень в G-піку.

наведених на рис. 3 показує, що їх вигляд не залежить від швидкості подачі етилену в ході ХОГФ, але вона впливає на інтенсивності характеристичних ліній. Наведені спектри не проявляють в діапазоні $180\text{--}220\text{ см}^{-1}$ характеристичних піків, властивих одностінковим ВНТ. Оскільки низькочастотна область в спектрі КР ($100\text{--}600\text{ см}^{-1}$) є неактивною для графіту та інших вуглецевих матеріалів, наявні малоактивні піки мають походити від БСВНТ [23]. БСВНТ з внутрішнім діаметром більше 2 нм не мають постійних піків в спектрі КР в низькочастотній області [23]. Таким чином, наявні піки мають бути віднесені до радіальних коливань внутрішніх трубок з діаметром менше 2 нм всередині БСВНТ. Піки поблизу 582, 470 та 259 см^{-1} спостерігаються в спектрах всіх зразків БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену.

Діаметр окремої одностінкової ВНТ зворотно пропорційний частоті радіальних коливань [24]:

$$\omega_r (\text{см}^{-1}) = 224/d(\text{нм}) + 14$$

де ω_r – частота радіальних коливань (хвильове число) та d – діаметр нанотрубки в нанометрах. Встановлено [23], що частота радіальних коливань внутрішньої трубки всередині БСВНТ зсувута в бік більших значень на 5-10 % внаслідок міжплощинних взаємодій порівняно з вільною одностінковою ВНТ. Найвища частота радіальних коливань БСВНТ при 582 см^{-1} , наведена на рис. 3, вказує на те, що комбінаційне розсіювання походить від внутрішніх трубок з найменшим діаметром. Так, використовуючи співвідношення між діаметром одностінкової ВНТ та частотою радіальних коливань з врахуванням зсуву, можна встановити, що діаметр внутрішньої трубки всередині БСВНТ складає $d = 0,41\text{ нм}$. Це значення є найменшим діаметром відповідно до теоретичних розрахунків [25]; воно спостерігалось для внутрішньої нанотрубки всередині БСВНТ [26]. Ми встановили шляхом порівняння радіальних коливань трубки всередині БСВНТ з відповідним значенням для вільних одностінкових ВНТ, що положення піків в спектрі КР зсувута в бік більших значень орієнтовно на $\sim 4\%$ внаслідок взаємодії між стінками БСВНТ. Таким чином, радіальні піки поблизу 470 та 259 см^{-1} можуть бути віднесені до внутрішніх трубок з діаметром відповідно 0,51 та 0,95 нм.

При високих значеннях зсуву в спектрі КР (див. рис. 3) існує пік з максимумом поблизу 1352 см^{-1} , який відповідає невпорядкованим коливанням (D-пік, *disorder induced modes*) [27]. Його положення чітко вказує на існування БСВНТ в синтезованих зразках. Відповідно до [28] при застосуванні в спектрометрії КР для збудження аргонного лазера з довжиною хвилі 514,5 нм максимум D-піка розташований при 1332,1 нм для двостінкових, 1335,8 нм для одностінкових та 1351,5 нм для багатостінкових ВНТ.

G-пік поблизу 1575 см^{-1} походить від тангенціальних коливань кристалічного графіту в графеновій площині [27]. Кількість розщеплень G-піка відповідає електронним властивостям БСВНТ.

Вигляд G-піку для БСВНТ при різних швидкостях подачі етилену свідчить про те, що він складається щонайменше з 4 близькорозташованих максимумів. Однак, ми не можемо зробити додаткових висновків про електронні властивості синтезованих БСВНТ.

СЕМ аналіз (рис. 1,2) та спектри КР (рис. 3) свідчать про те, що синтезований матеріал складається лише з БСВНТ без домішок одно- чи двостінкових ВНТ. Співвідношення інтенсивності піків I_D/I_G свідчить про частку дефектних (неграфітових, sp^3) відносно графітоподібних структур (sp^2) в БСВНТ. Вихід та співвідношення інтенсивності піків D та G (I_D/I_G) для БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену, наведені в табл. 1. Аналіз наведених даних показує, що вихід БСВНТ нерегулярним чином залежить від швидкості подачі етилену. Однак, він має тенденцію до збільшення зі зменшенням швидкості подачі етилену. Цей факт можна пояснити швидким закоксуванням активних металевих центрів поверхні каталізатора для вищих концентрацій етилену на початкових стадіях синтезу.

Якість одержаного матеріалу можна оцінити з співвідношення I_D/I_G в спектрі КР. Низькі значення I_D/I_G відповідають добре впорядкованим стінкам БСВНТ. З цієї точки зору БСВНТ, синтезовані при швидкості подачі етилену 60 мл/хв є кращими, однак вони мають невисокий вихід порівняно з іншими умовами. На рис. 4 наведено СЕМ зображення

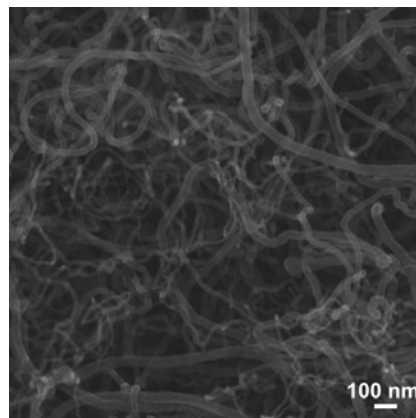


Рис. 4. СЕМ зображення очищених БСВНТ, синтезованих при швидкості подачі етилену 60 мл/хв. Інші умови такі ж, як на рис. 1.

очищених БСВНТ, його аналіз свідчить про високу якість методу очищення, оскільки БСВНТ є єдиним продуктом без наявності аморфного вуглецю.

2.3. Вплив водяної пари на вихід та чистоту БСВНТ

Отже, розклад етилену за наведених умов викликає ріст БСВНТ та інших вуглецевих наноструктур. Ми перевірили вплив водяної пари на чистоту та вихід БСВНТ. Встановлено, що помітні ($> 0,1\text{ г}$ БСВНТ на 1 г Ni) утворюються, якщо реакційна суміш містить водяну пару в досить вузькому діапазоні концентрацій $(1,7\text{--}5,0) \cdot 10^{-3}$ мольних часток. Відсутність БСВНТ при низьких концентраціях води можна пояснити швидким

Таблиця 1

Вихід та співвідношення активних D та G піків в спектрі КР (I_D/I_G) для БСВНТ, синтезованих при різних швидкостях подачі етилену (відсутні умови наведені в тексті),

Швидкість подачі C_2H_4 , мл/хв	M_G (г/г)	M_P (г/г)	Співвідношення I_D/I_G для очищених зразків
60	1,29	0,70	0,70
75	1,40	0,90	0,78
90	1,03	0,53	0,62
100	0,72	0,45	0,58
110	0,76	0,47	0,78

незворотнім закоксуванням активних каталітичних центрів на ранніх стадіях процесу осадження. Однак, при достатньо високих концентраціях вода відіграє роль як окисник не лише аморфного вуглецю, але також і БСВНТ.

Висновки

В підсумку, відновлення солі $Ni(NO_3)_2$ при м'яких умовах з наступним ХОГФ етилену як джерела вуглецю, в присутності водяної пари є простим та перспективним методом синтезу БСВНТ при температурі 750 °С. Вода в поєднанні з воднем відіграє важливу роль в синтезі БСВНТ шляхом захисту активних центрів від закоксування аморфним вуглецем. Відповідно до одержаних

результатів, після кип'ятіння в азотній кислоті можна одержати до 1 г чистих БСВНТ з діаметром в діапазоні 20-60 нм та довжиною до кількох мікрометрів на кожен 1 грам нікелевих наночастинок за 0,5 год. синтезу. Синтез в подальшому повністю чистих БСВНТ можна здійснити шляхом підбору умов відновлення каталізатора та концентрації слабого окисника в реакційній суміші для уникнення закоксування нанорозмірного каталізатора.

Ця робота була частково підтримана в рамках наукових програм НАН України "Наноструктуровані системи, наноматеріали і нанотехнології" та "Фундаментальні проблеми водневої енергетики".

- [1] C.T. White, J.W. Mintmire. Fundamental Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes // *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 52-65 (2005).
- [2] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications // *Science*, **297**, pp.787-792 (2002).
- [3] J. Robertson. Realistic applications of CNTs // *Materials Today*, **7**(10), pp. 46-52 (2004).
- [4] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis // *Applied Catalysis A: General*, **253**, pp. 337-358 (2003).
- [5] E.Frackowiak, G.Lota, T.Cacciaguerra, F.Béguin. Carbon nanotubes with Pt-Ru catalyst for methanol fuel cell // *Electrochemistry Communications*, **8**, pp. 129-132 (2006).
- [6] M.C. Bahome, L.L. Jewell, D. Hildebrandt, D. Glasser, N.J. Coville. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes // *Applied Catalysis A: General*, **287**, pp.60-67 (2005).
- [7] J.-P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde // *Applied Catalysis A: General*, **288**, pp.203-210 (2005).
- [8] J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonnier, G. Wine, J. Guille, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux. Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis // *Applied Catalysis A: General*, **254**, pp. 345-363 (2003).
- [9] R. Bacsa, C. Laurent, R. Morishima, H. Suzuki, M. Le Lay. Hydrogen Storage in High Surface Area Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapor Deposition // *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp.12718-12723 (2004).
- [10] Y. Zhou, K. Feng, Y. Sun, L. Zhou. Adsorption of hydrogen on multiwalled carbon nanotubes at 77 K // *Chemical Physics Letters*, **380**, pp.526-529 (2003).
- [11] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluske, A. Quintel, V. Skakalova, Y.-M. Choi, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, A. Leonhardt, J. Fink. Hydrogen storage in carbon nanostructures // *Journal of Alloys and Compounds*, **330-332**, pp.654-658 (2002).
- [12] A. Leonhardt, M. Ritschel, R.Kozhuharova, A.Graff, T.Muhl, R.Huhle, I.Monch, D.Elefant, C.M.Schneider. Synthesis and properties of filled carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*, **12**, pp.790-793 (2003).
- [13] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, J.M. Grenèche, G. Ehret, M.J. Ledoux. Carbonaceous adsorbents from sewage sludge and their application in a combined activated sludge-powdered activated carbon (AS-PAC) treatment // *Carbon*, **42**, pp. 1389 (2004).

- [14] A.-C. Dupuis. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes a review // *Progress in Materials Science*, **50**, pp. 929-961 (2005).
- [15] K.Bartsch, A. Leonhardt. An approach to the structural diversity of aligned grown multi-walled carbon nanotubes on catalyst layers // *Carbon*, **42**, pp.1731-1736 (2004).
- [16] C.P. Deck, K. Vecchio. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams // *Carbon*, **44**, pp. 267-275 (2006).
- [17] Y.H. Mo, A.K.M.F. Kibria, K.S.Nahm. The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina // *Synthetic Metals*, **122**, 443-447 (2001).
- [18] G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, P. Nguyen, M.J. Ledoux, S. Galvagno, G. Centi, C. Pham-Huu. C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition // *Applied Catalysis A: General*, **279**, pp. 89-97 (2005).
- [19] Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe₂O₃/γMgO // *Diamond and Related Materials*, **12**, pp. 780-785 (2003).
- [20] M. Corriasa, B. Caussat, A. Ayrac, J. Durand, Y. Kihnd, Ph. Kalcka, Ph. Serp. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process // *Chem. Eng. Sci.*, **58**, pp. 4475-4482 (2003).
- [21] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // *Nature*, **427**, pp. 426-429 (2004).
- [22] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima. Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science*, **306**, pp. 1362-1364 (2004).
- [23] X. Zhao, Y. Ando, L.-C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R. Saito. Radial breathing modes of multiwalled carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **361**, pp. 169-174 (2002).
- [24] A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P.C. Eklund, R.C. Haddon, U.D. Venkateswaran, Y.K. Kwon, D.Tomanek. Effect of van derWaals Interactions on the Raman Modes in SingleWalled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, **86**, pp. 3895-3898 (2001).
- [25] S. Sawada, N. Hamada. Energetics of carbon nano-tubes // *Solid State Communications*, **83**, pp. 917-919 (1992).
- [26] L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima. The smallest carbon nanotubes // *Nature*, **408**, pp. 50 (2000).
- [27] A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*, **61**, pp. 14095-14107 (2000).
- [28] J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, D. Wu. Raman study on double-walled carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*, **376**, pp.753-757 (2003).

V.O. Khavrus, N.V. Lemesh, S.V. Gordijchuk, A.I. Tripolsky, T.S. Ivashchenko,
P.E. Strizhak

Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Ethylene on Nickel Nanoparticles

National Academy of Sciences of Ukraine, L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, pr.Nauky 31, Kyiv, 03039, Ukraine, tel. (044)525-6765, e-mail: vhavrus@yahoo.com

Ethylene was successfully used as carbon source for synthesis of multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) by chemical vapor deposition (CVD) over Ni nanoparticles prepared by decomposition and reduction of Ni(NO₃)₂ at mild conditions. The yield of purified carbon nanotubes is about 2 g per gram of catalyst per hour. The active phase for growing carbon nanotubes was formed in situ via reduction of Ni(NO₃)₂ by hydrogen at 450-500 °C followed by decomposition of ethylene-containing gaseous mixture at temperature of 750 °C. We determined that appreciable amount of MWNTs is observed if reaction mixture contains water in a fairly narrow molar fraction region (1.7-5.0)·10⁻³. The reaction product contains multi-wall carbon nanotubes of diameter in the range between 20 and 60 nm and lengths up to several micrometers. Unpurified product contains about 50 wt.% of carbon nanotubes. Purification of obtained material was performed by sonication followed by boiling in concentrated nitric acid. Such post-synthesis treatment gives pure MWNTs.

Key words: Multi-wall carbon nanotubes, ethylene, decomposition, water effect, CVD.