



## Badanie możliwości zastosowania kserożelu węglowego jako nośnika żelazowego katalizatora spaleniowej syntezy nanorurek węglowych

WOJCIECH KICIŃSKI, JOANNA LASOTA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, wkickinski@wat.edu.pl

**Streszczenie.** Przedstawiono analizę mikroskopową produktów spalania mieszanin węgla wapnia, azotku sodu i heksachloroetanu z dodatkiem kserożelu węglowego impregnowanego żelazem. Kserożel węglowy otrzymywano w wyniku karbonizacji kserożelu rezorcynowo-furfuralowego zawierającego skompleksowane z rezorcyną żelazo. Karbonizację realizowano w temperaturach 600-1050°C. Spalanie mieszanin prowadzono w stalowym reaktorze w atmosferze argonu pod ciśnieniem początkowym 1 MPa. Nanorurki węglowe znajdowano jedynie w produktach spalania obecnych w tyglu, w którym umieszczano spalane próbki, nie obserwowano ich w produktach zebranych ze ścian reaktora. Na podstawie obserwacji SEM wywnioskowano, że wzrost nanorurek przebiega najprawdopodobniej według mechanizmu końcówkowego w wyniku heterogenicznej katalizy za pomocą osadzonych na kserożelu ziaren Fe. Nie zaobserwowano wyraźnego związku między temperaturą karbonizacji kserożelu a wydajnością i morfologią powstających na drodze syntezy spaleniowej nanorurek węglowych.

**Słowa kluczowe:** kserożel węglowy, synteza spaleniowa, nanorurki węglowe

### 1. Wprowadzenie

Nanorurki węglowe (NRW) są dziś postrzegane jako jedno z najważniejszych odkryć w dziedzinie nowych materiałów ostatnich 50 lat i mimo tego, że nie są jeszcze powszechnie stosowane w urządzeniach codziennego użytku, ich odkrycie można uznać za jeden z punktów zwrotnych w rozwoju nanotechnologii [1]. Choć jak sugerują autorzy opublikowanego w czasopiśmie „Carbon” artykułu *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* trudno jednoznacznie podać datę i nazwisko odkrywcy (odkrywców) nanorurek węglowych [2], nie ulega

wątpliwości, że to dopiero od czasu publikacji Iijimy z 1991 r. [3], która w istocie jako pierwsza opisuje metodę syntezy wielościennych nanorurek węglowych, obserwuje się bardzo gwałtowny wzrost zainteresowania tymi fascynującymi formami węgla [4, 5]. Niemniej, warto tu zaznaczyć, że pierwsze mikroskopowe obserwacje nanorurek węglowych poczynili radzieccy uczeni Radushkevich i Lukyanovich już w 1952 r. [2].

Choć od publikacji Iijimy mija już 20 lat, optymalizacja znanych i poszukiwanie nowych [6], oraz opracowanie tanich i selektywnych metod syntezy nanorurek w skali przemysłowej wciąż pozostają ważniejszym kierunkiem badań nad tymi materiałami. Wśród wielu metod syntezy nanorurek węglowych, jak m.in. metoda elektrołukowa czy synteza laserowa [5], chemiczne osadzanie z fazy pary (piroliza katalityczna, metoda CVD) cieszy się zdecydowanie największym zainteresowaniem badaczy ze względu na możliwości syntezy tych struktur na skalę przemysłową, a jednocześnie pozwala uzyskać materiały o dość wysokiej czystości i jednorodności [7, 8]. W większości technik syntezy NRW stosuje się katalizatory, choć w przeciwieństwie do metody CVD można je również otrzymywać bez obecności katalizatorów (np. metoda elektrołukowa i ablacja laserowa).

Metodę CVD stosowano od końca lat 50. XX w. do otrzymywania włókien węglowych [9]. Po raz pierwszy do otrzymywania nanorurek węglowych użyto jej w 1993 r. [10]. Zaletami tej techniki w przeciwieństwie do wyładowania w łuku elektrycznym czy laserowej ablacji jest możliwość wzrostu nanorurek bezpośrednio na danym podłożu zawierającym katalizator o ściśle określonym wymiarze ziaren, a przede wszystkim możliwość produkcji NRW w procesie ciągłym [11]. Metoda CVD polega na rozkładzie zawierających węgiel gazów na metalicznych katalizatorach w temperaturach rzędu 500-1300°C. Jako substancje katalityczne stosuje się najczęściej metale przejściowe, a w szczególności powszechnie znane katalizatory grafityzacji: Fe, Co i Ni [12]. Te trzy metale są doskonałymi katalizatorami wzrostu nanorurek węglowych, ponieważ tworzą metastabilne węgliki, węgiel rozpuszcza się w nich stosunkowo dobrze i może przez nie (lub na ich powierzchni) szybko dyfundować. Katalizatory metaliczne osadzone są zazwyczaj na nośnikach — najczęściej na tlenkach metali MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, a zwłaszcza na SiO<sub>2</sub> [13]. Do najważniejszych modyfikacji metody CVD należą: plazmowo wspomagane CVD (umożliwia otrzymywanie nanorurek w niskich temperaturach rzędu 500°C) [14], wzrost bezpośrednio z fazy gazowej (bez udziału nośników katalizatora — katalizator jest generowany w trakcie reakcji [7, 15, 16]) oraz laserowo wspomagane CVD.

To właśnie katalityczne osadzanie z fazy pary (CCVD, catalytic chemical vapor deposition) jest wykorzystywane obecnie przez ponad 30 firm (m.in. Bayer (Niemcy), Arkema (Francja), Nanocyl (Belgia), Hyperion (USA), Iljin Nanotech (Korea Południowa), Shenzhen Nanotech Port (Chiny) czy Showa Denko (Japonia)) zajmujących się produkcją i sprzedażą nanorurek węglowych w ilościach kilkudziesięciu ton rocznie [17, 18].

Mimo rozlicznych zalet, technika CVD jest jednak procesem energochłonnym. Korzystne byłoby więc opracowanie metod syntezy NRW niewymagających dużych nakładów energii. Z tego punktu widzenia niezwykle interesujące są prace Kocha [19, 20]. Odkrył on, że nanorurki węglowe mogą powstawać w wyniku autotermicznych procesów spalania mieszanin polimerów fluorowęglowych (fluorowany grafit, politetrafluoroeten) z metalami aktywnymi (np. magnezem) w obecności fluorków metali przejściowych stanowiących katalizatory powstawania nanostruktur węglowych. Próby otrzymywania NRW na drodze syntezy spaleniuwej podjął następnie Szala, potwierdzając, że nanorurki węglowe mogą być otrzymywane tą prostą i ekonomiczną metodą [21, 22]. Zaobserwował, spontaniczne formowanie się wielościennych nanorurek węglowych w wyniku autotermicznej reakcji rozkładu mieszaniny węgla wapnia, azydki sodu i heksachloroetanu z dodatkiem ferrocenu. Ferrocen jest źródłem żelaza, będącego efektywnym katalizatorem wzrostu nanostruktur węglowych. Nanorurki nie powstawały w wyniku spalania mieszanin bez dodatku ferrocenu. Obecność katalizatora jest więc warunkiem koniecznym syntezy nanorurek tą metodą.

Jak udowodniono, natura katalizatora i jego wymiar determinują wiele właściwości otrzymywanych NRW, m.in. ich średnicę (a także liczbę ścian) [23]. Zaletą wprowadzania katalizatora na nośniku, w porównaniu z metodą generowania *in situ* zastosowaną przez Szalę, jest możliwość kontroli jego właściwości. Szczególnie interesującymi nośnikami katalizatorów okazały się aerozele nieorganiczne [24-26]. Wynika to z ich unikalnej trójwymiarowej struktury wzajemnie połączonych cząstek, dobrze rozwiniętej nanoporowatości oraz dużych wartości powierzchni właściwej. Materiał tego typu umożliwił uzyskanie wysokiej dyspersji jednorodnych nanocząstek katalizatora w jego matrycy. Steiner i wsp. [27] zaproponowali, jako katalizator wzrostu NRW, aerożel węglowy impregnowany cząstkami żelaza. Celem tych badań było otrzymanie potencjalnie cennego materiału elektrodowego do elektrochemicznych źródeł energii — kompozytu węglowego: aerożel węglowy/NRW [28]. Aerożel w formie monolitu umieszczano w rurze kwarcowej w strumieniu przepływającej mieszaniny gazów  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  w zakresie temperatur 600-800°C, w ciągu 10 min (metoda CVD). Na powierzchni aerożelu obserwowano wzrost wielościennych nanorurek węglowych (o średnicy ~25 nm i długości do 4  $\mu\text{m}$ ) według mechanizmu końcówkowego (*ang. tip-growth mechanism*), co powoduje wyniesienie ziarna katalizatora przez rosnącą nanorurkę z matrycy aerożelu na zewnątrz. Największą wydajność NRW otrzymano na aerożelu węglowym otrzymanym poprzez karbonizację żelaza organicznego w 800°C, prowadząc proces CVD w 700°C.

W niniejszej pracy podjęto próbę połączenia niewątpliwych zalet otrzymywania NRW metodą syntezy spaleniuwej (proces autotermiczny) [21, 22] z zaletami nośnika katalizatorów, jakim są żele węglowe (materiały nanoporowate o strukturze 3D i dużej powierzchni właściwej) [27]. Wykorzystano mieszaniny o składach zaproponowanych w pracy [22], zastępując ferrocen kserożelem węglowym

impregnowanym żelazem. Właściwości kompozytu kserożel-Fe kontrolowano poprzez odpowiedni dobór temperatury karbonizacji kserożelu organicznego. Badano wpływ temperatury karbonizacji kserożelu na morfologię otrzymywanych na drodze syntezy spaleniowej struktur węglowych.

## 2. Część doświadczalna

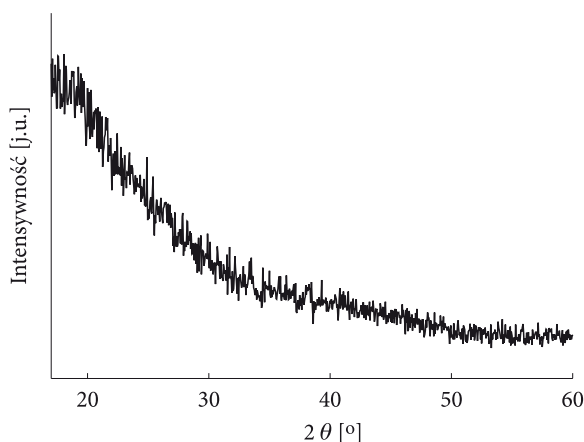
Charakteryzowane poniżej materiały (kserożele organiczne i węglowe oraz produkty spalania mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{kserożel}$  węglowy) poddano analizie fazowej i mikroskopowej. Analizę fazową kserożeli organicznych i węglowych wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego firmy Siemens (D5000) przy wykorzystaniu linii promieniowania  $\text{Cu K}\alpha$ . Pomiary widm wykonano w przedziale kątów  $2\theta$  od  $10^\circ$  do  $60^\circ$  z krokiem  $0,02^\circ$ . Średni wymiar krystalitów Fe (dokładniej: średnia wielkość obszarów koherentnego rozpraszania) oszacowano z zależności Scherrera na podstawie poszerzenia odpowiedniego refleksu rentgenowskiego. Badanie mikrostruktury kserożelu i produktów spalania mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{kserożel}$  węglowy prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, LEO 1530), stosując napięcie przyspieszające 2 kV. Próbki analizowanych kserożeli węglowych oznaczono symbolem KW-600, -700, -800, lub -1050 (liczby odpowiadają temperaturom karbonizacji kserożelu), a kserożel organiczny symbolem KO.

### 2.1. Otrzymywanie i charakterystyka katalizatora (kserożel węglowy impregnowany żelazem)

Katalizator żelazowy osadzony na kserożelu węglowym otrzymano w wyniku karbonizacji kserożelu rezorcynowo-furfuralowego zaimpregnowanego jonami żelaza(III). Kserożel otrzymywano poprzez kondensację 1,3-dihydroksybenzenu (rezorcyny) z aldehydem 2-furylowym (furfurałem) w wodno-metanolowym roztworze  $\text{FeCl}_3$ . Syntezę prowadzono w otwartym naczyniu w temperaturze pokojowej. Do mieszaniny wody (70 g) i metanolu (31,5 g) dodawano rezorcynę (7,5 g), a po jej rozpuszczeniu  $\text{FeCl}_3$  (12 g). Po dodaniu  $\text{FeCl}_3$  roztwór natychmiast zmieniał barwę na ciemnofioletową, ponieważ jony  $\text{Fe}^{3+}$  tworzą barwne kompleksy z fenolami. Następnie do mieszaniny dodawano furfural (15 g). Woda pełni rolę współrozpuszczalnika chlorku żelaza, natomiast metanol zwiększa rozpuszczalność furfuralu w wodzie i zapobiega szybkiej separacji fazy polimerowej z rozpuszczalnikiem. Po otrzymaniu klarownego roztworu, zlewkę szczelnie zamykano i umieszczano w piecu o temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Po około 30 min. zachodził proces żelowania i separacji faz — roztwór przechodził w czarny, sztywny monolit. Żel sieciowano w ciągu 24 h, wygrzewając go w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Następnie żel suszono przez 3 dni w suszarce w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  pod folią perforowaną i 2 dni w temperaturze

90°C w otwartej zlewce. W trakcie suszenia materiał nieznacznie zmniejszył swoją objętość, zachowując kształt naczynia reakcyjnego. Otrzymany kompozyt — żel organiczny/ $\text{FeCl}_3$  trzykrotnie ogrzewano w wodzie destylowanej w temperaturze wrzenia w celu usunięcia z sieci żelu niezwiązanego (nieskompleksowanego) z nim trwale żelaza ( $\text{FeCl}_3$  i powstałego w wyniku częściowej redukcji furfurałem  $\text{FeCl}_2$ ). W wyniku usuwania soli żelaza masa kserożelu zmniejszała się o ok. 35%.

Wielokrotne ogrzewanie kserożelu organicznego w wodzie destylowanej pozwala całkowicie usunąć niezwiązany chemicznie chlorek żelaza z sieci żelu rezorcynowo-furfuralowego — profil XRD tego materiału (rys. 1) wskazuje na jego całkowicie amorficzną naturę i brak jakiegokolwiek fazy krystalicznej.

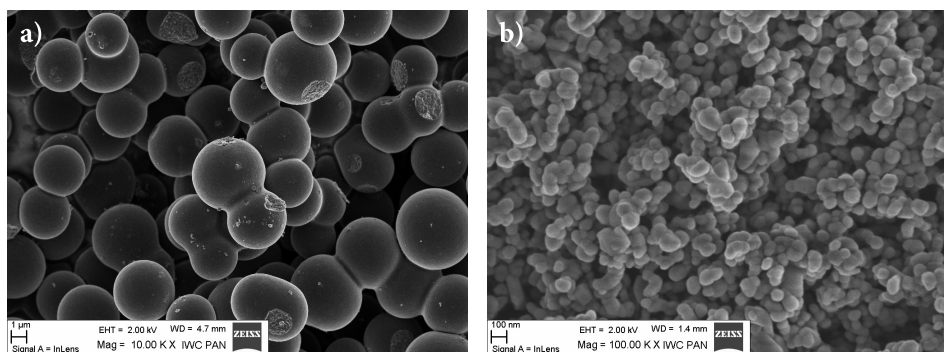


Rys. 1. Dyfraktogram kserożelu rezorcynowo-furfuralowego (KO), z którego  $\text{FeCl}_3$  usunięto poprzez trzykrotne „oczyszczanie” w nadmiarze wody destylowanej

Żelazo w formie jonowej ulega skompleksowaniu przez rezorcynę [29]. Jednak może być również wiązane z siecią polimeru organicznego poprzez obecne w nim różnorodne grupy funkcyjne (np.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}-$ ). Możliwe są też oddziaływania jonów metali z matrycą żeli zaobserwowane w pracy [30]. Impregnując żel rezorcynowo-formaldehdowy octanami Fe, Co, Ni, lub Cu, stwierdzono, że po żelowaniu jony metali mogą być chelatowane grupami funkcyjnymi matrycy organicznej, np. jony żelaza lub kobaltu są chelatowane poprzez grupy fenolowe [30].

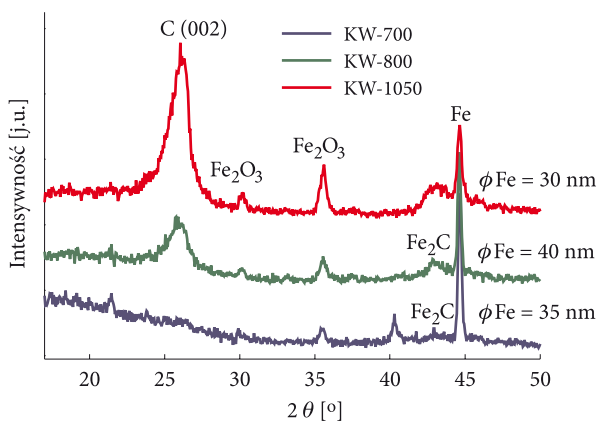
Kserożel organiczny, zawierający trwale związane z polimerową matrycą żelazo, karbonizowano w temperaturze 600, 700, 800 lub 1050°C w atmosferze azotu (1 h, szybkość ogrzewania 5°C /min). W procesie karbonizacji masa kserożelu zmniejszała się o około 50% (dla temperatury karbonizacji 700°C). W wyniku karbonizacji otrzymywano monolity stanowiące kompozyty typu kserożel węglowy/Fe. Karbonizaty wykazywały właściwości ferromagnetyczne po pirolizie już w temperaturze 600°C. Można więc stwierdzić, że karbonizacja kserożeli już przy tej temperaturze powodowała co najmniej częściową redukcję  $\text{Fe}^{3+}$  do

metal. Otrzymane w wyniku karbonizacji kserożele posiadają charakterystyczną dla mikrożelu strukturę wzajemnie połączonych sferycznych cząstek koloidalnych o wymiarach 3-6  $\mu\text{m}$  (rys. 2a). W celu oceny zawartości żelaza związanego w kserożelu węglowym, kserożel karbonizowany w temperaturze 800°C poddano wypalaniu w temperaturze 800°C w warunkach nieograniczonego dostępu powietrza. Produkt spalania charakteryzował się typową dla  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  czerwoną barwą. Jego strukturę stanowią sferoidalne cząstki o wymiarach ok. 100 nm (rys. 2b). Ich jednorodny wymiar sugeruje, że żelazo, z utlenienia którego powstały, jest jednorodnie zdyspergowane w matrycy kserożelu i posiada wymiary cząstek poniżej 100 nm. Na podstawie masy produktu spalania kserożelu obliczono, że związane w nim żelazo stanowi około 3,45% masy kserożelu węglowego (czyli kserożelu po karbonizacji, a nie kserożelu organicznego).



Rys. 2. Zdjęcia SEM kserożelu węglowego otrzymanego w wyniku karbonizacji (800°C) oczyszczonego w wodzie destylowanej kserożelu organicznego (KW-800) (a) i produktu spalania (utlenienia) tego kserożelu w powietrzu w  $T = 800^\circ\text{C}$  (b)

Wyniki analiz XRD wskazują, że karbonizacja kserożelu organicznego powoduje pojawienie się faz krystalicznych zarówno żelaza ( $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) jak i węgla (rys. 3). Po karbonizacji próbki kserożelu organicznego- $\text{Fe}^{3+}$  w  $T = 700^\circ\text{C}$  na dyfraktogramie pojawia się intensywny refleks odpowiadający fazie Fe, natomiast nie obserwuje się żadnych refleksów charakterystycznych dla grafitu. Karbonizacja w  $T = 800^\circ\text{C}$  skutkuje pojawieniem się szerokiego, niezbyt intensywnego refleksu charakterystycznego dla grafitu (położonego w zakresie kątów  $2\theta \sim 26^\circ$  i pochodzącego od płaszczyzny (002)). Natomiast karbonizacja w  $T = 1050^\circ\text{C}$  skutkuje pojawieniem się bardzo intensywnego refleksu w zakresie kątów  $26^\circ$ , co wskazuje, że przy tej temperaturze zachodzi efektywna grafityzacja kserożelu węglowego katalizowana cząstkami Fe. Niestety nie zaobserwowano korelacji między temperaturą karbonizacji kserożelu a średnim wymiarem generowanych w tym procesie cząstek Fe. Z analizy widm XRD przedstawionych na rysunku 3 wynika, że średni wymiar cząstek żelaza zdyspergowanych w kserożelu otrzymanym w wyniku karbonizacji w  $T = 700^\circ\text{C}$  (35 nm) nie różni się znacząco od



Rys. 3. Dyfraktogram kserożelu węglowego otrzymanego w wyniku karbonizacji w temperaturze 700, 800 i 1050°C

ich wymiaru w kserożelu karbonizowanym w temperaturze wyższej o 350°C (30 nm). Niemniej, z pewnością wraz ze wzrostem temperatury pirolizy zmienia się struktura i skład generowanych nanokrystalitów żelaza.

Obecny w karbonizacie tlenek żelaza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit) powstaje najprawdopodobniej poprzez utlenienie nanometrowych, słabo wykryszalowanych ziaren żelaza w kontakcie z powietrzem, lub — jak sugerują autorzy pracy [31] — jony żelaza w wyniku karbonizacji układu polimer/Fe w temperaturach około 300°C przechodzą najpierw w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tlen pochodzi z matrycy polimerowej), a dopiero potem są w pełni zredukowane do żelaza. Również autorzy pracy [27] zaobserwowali, że tworzenie nanocząstek żelaza i jego węglików w procesie karbonizacji aerożelu organicznego zaimpregnowanego jego prekursorem przebiega poprzez przejściowy etap tworzenia w niższych temperaturach tlenków takich jak  $\text{FeOOH}$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

W celu sprawdzenia stopnia pokrycia żelaza węglem (katalityczna grafityzacja węgla stwarza możliwość zakapsułkowania żelaza) uzyskane w procesie karbonizacji materiały kompozytowe kserożel węglowy/żelazo zadawano 20% HCl (znacznym nadmiar) i pozostawiano na 48 h. Po tym czasie roztwór kwasu uzyskiwał żółte zabarwienie i stwierdzono w nim obecność jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , co sugeruje, że żelazo nie ulega szczelnemu pokryciu grafitem w procesie karbonizacji. Efektywność takiego usuwania metalu z kserożeli węglowych sprawdzano wstępnie za pomocą magnesu sztabkowego. Stwierdzono, że po wymywaniu w kwasach próbki całkowicie traciły właściwości magnetyczne.

## 2.2. Charakterystyka produktów spalania

Próbki mieszanin do syntezy spaleniowej przygotowywano poprzez dokładne wymieszanie i ucieranie w moździerzu porcelanowym węgliką wapnia (techniczny

80%), heksachloroetanu, azydru sodu i odpowiedniej próbki kserożelu węglowego. Skład ilościowy i jakościowy badanych mieszanin przedstawiono w tabeli 1. Po uzyskaniu homogenicznej mieszaniny próbkę o masie około 3,5 g umieszczano w tyglu grafitowym standardowej bomby kalorymetrycznej (obj. 275 cm<sup>3</sup>). Z reaktora usuwano powietrze i wypełniano go argonem pod ciśnieniem 1 MPa. Spalanie inicjowano termoelektrycznie za pomocą drutu oporowego umieszczonego w mieszaninie substratów.

TABELA 1

Skład ilościowy i jakościowy badanych mieszanin

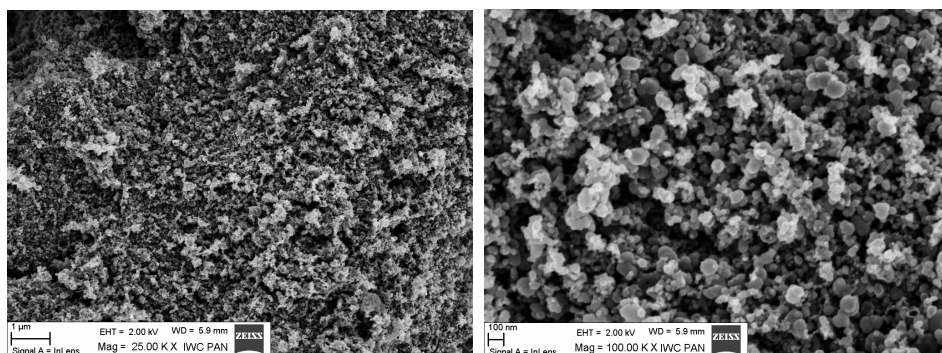
Nr	Reagenty	Skład mieszaniny [%]
1	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KW-FeCl <sub>3</sub> -700	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7
2	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KW-700	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7
3	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KW-800	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7
4	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KW-1050	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7
5	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / 0,5KW-800	38,7/46,9/ 10,4/ 4,0*
6	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / 2KW-800	34,5/ 41,9/ 9,3/ 14,3**
7	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KW-600	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7
8	CaC <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> / NaN <sub>3</sub> / KO	37,2/ 45,1/ 10/ 7,7

\* połowa ilości katalizatora, \*\* dwukrotna ilość katalizatora w stosunku do pozostałych mieszanin

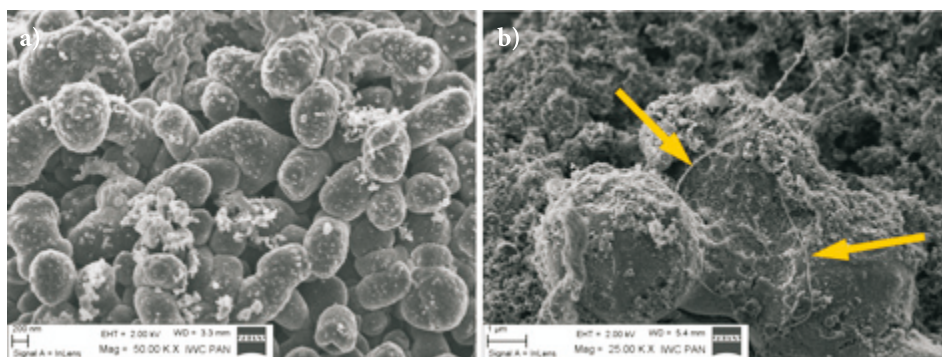
Reaktor otwierano po około 3 min od momentu przyłożenia impulsu elektrycznego. Produkty spalania znajdowały się zarówno na ścianach reaktora, jak i w tyglu grafitowym. Osad zebrany ze ścian bomby kalorymetrycznej przypominał typową sadzę węglową, był pylisty i hydrofobowy, natomiast produkt obecny w tyglu był związany powstającymi w procesie spalania solami nieorganicznymi (m.in. NaCl, CaCl<sub>2</sub>). Ze względu na makroskopową różnicę morfologii produktów pochodzących ze ścian reaktora i z tygla, podobnie jak w pracy [22], analizowano je oddzielnie. Produkty spalania zebrane ze ścian reaktora miały taką samą morfologię dla wszystkich spalanych mieszanin. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe zdjęcia SEM produktów obecnych na ścianach reaktora po spalaniu. Są to sferoidalne cząstki sadzy o wymiarach do ok. 100 nm.

Na rysunkach 5-10 przedstawiono zdjęcia SEM produktów spalania obecnych w tyglu grafitowym. Na rysunku 5a przedstawiono wydobyte z tygla produkty spalania mieszaniny, w której jako katalizatora użyto nieoczyszczonego wodą destylowaną (przed karbonizacją nie usuwano FeCl<sub>3</sub>) kserożelu węglowego. W tym przypadku w próbce występują sferoidalne cząstki o wymiarach ok. 1 μm, nie stwierdzono natomiast obecności struktur włóknistych.



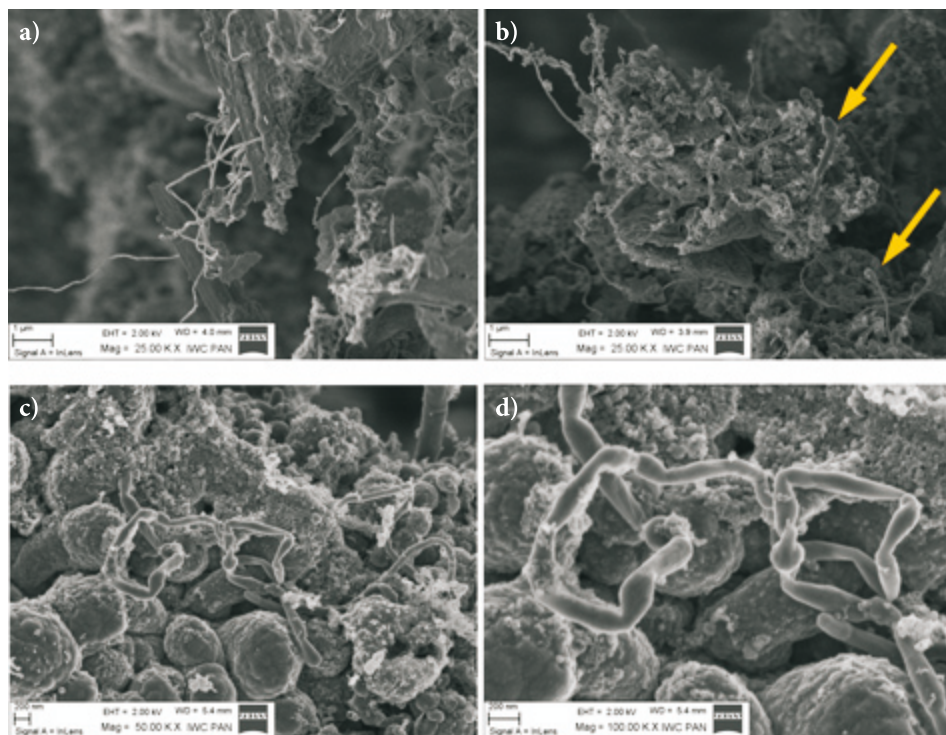


Rys. 4. Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny zawierającej KW-800 zebranych ze ścian reaktora



Rys. 5. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$  /KW- $\text{FeCl}_3$ -700 (niepłukany w wodzie przed karbonizacją) oraz  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ /KW-700

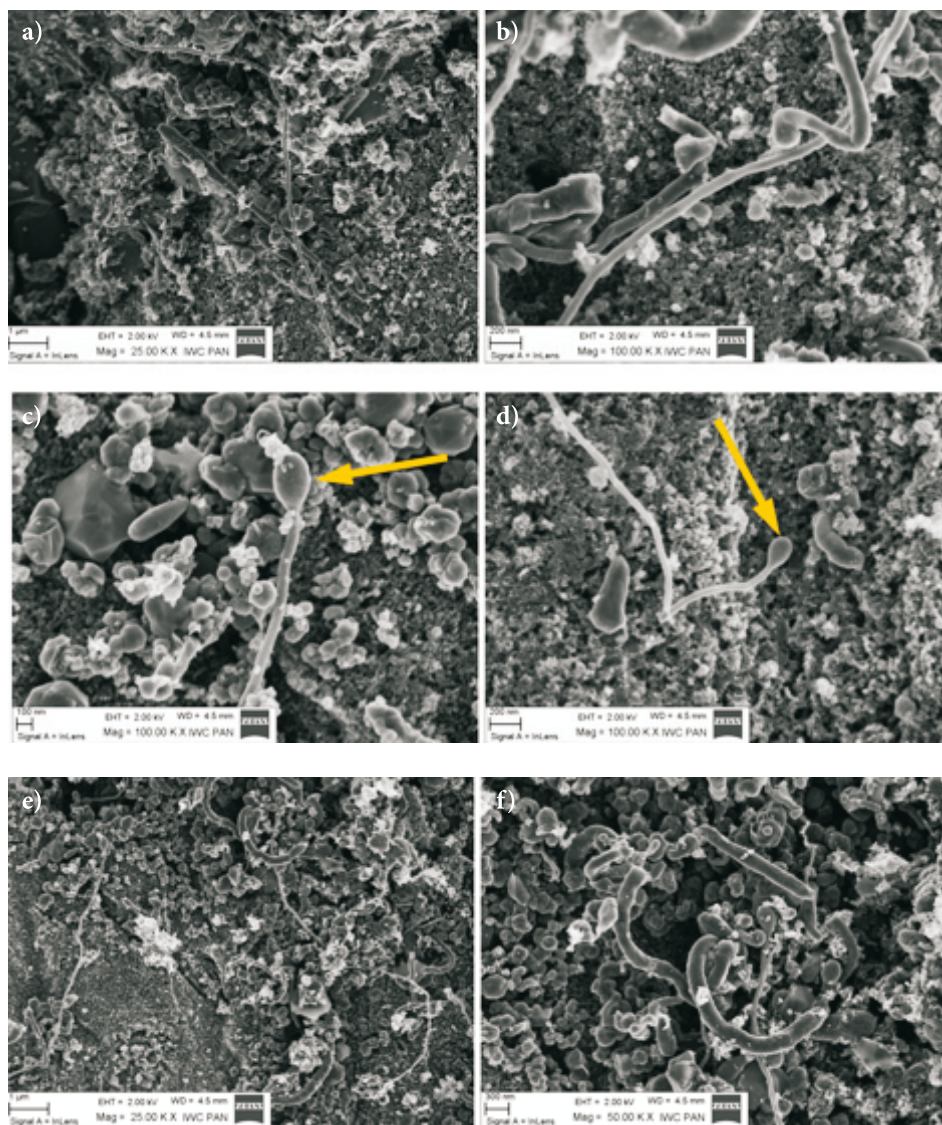
Produkty spalania mieszanin z kserożelami węglowymi karbonizowanymi w temperaturze 700, 800, lub 1050°C zawierają liczne włókniste struktury, znacznie jednak zróżnicowane pod względem średnicy i długości nawet w obrębie tej samej próbki. Na rysunkach 5b i 6 przedstawiono produkty spalania mieszaniny  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ /KW-700. Zaobserwowano w nich długie, proste włókna (wskazane na rysunku 5b strzałkami) o długości kilku mikrometrów i średnicy kilkudziesięciu nm. Obok takich struktur obserwowano również krótsze i silnie poskręcane włókna o średnicach do ok. 200 nm, posiadające liczne przewężenia (rys. 6c, d). Zdjęcia SEM produktów spalania mieszaniny  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ /KW-800 przedstawiono na rysunkach 7-9a. Podobnie jak w poprzednim przypadku zaobserwowano w nich obecność włókien o długości kilku  $\mu\text{m}$  i średnicach ok. 100-200 nm. Niemniej, struktury przedstawione na rysunku 7f mają średnice dochodzące do 300 nm i długość ok 1  $\mu\text{m}$ . Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3$ /KW-1050 przedstawiono na rysunkach 9b i 10.



Rys. 6. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{KW-700}$

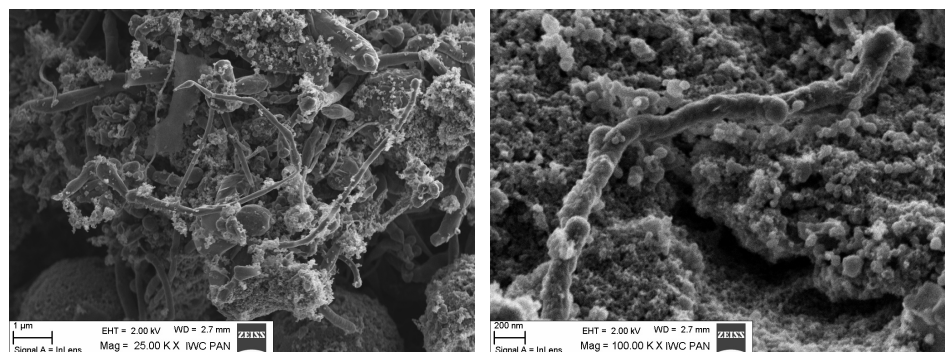
Niezwykle charakterystyczną cechą włókien znajdujących we wszystkich spalanych próbkach są ich zakończenia (wskazane strzałkami na rysunkach 6b, 7c, d i 9b). Obserwowane włókniste struktury posiadają poszerzone sferyczne zakończenia sugerujące wzrost obserwowanych włókien wg tzw. mechanizmu końcówkowego. Charakterystyczne zakończenia to najpewniej cząstka żelaza zamknięta na końcu włókna, od której rozpoczął się wzrost struktury. Choć na podstawie analiz SEM nie można stwierdzić jednoznacznie, czy obserwowane struktury to nanorurki czy włókna węglowe, to jednak opierając się na wynikach zaprezentowanych w pracach [21, 22] i [27] i charakterystycznej strukturze końcówek tych włókien, z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że są to właśnie nanorurki węglowe. Niemniej, do potwierdzenia tego założenia konieczne jest przeprowadzenie analiz za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na podstawie wyników analizy mikroskopowej SEM można jedynie z pewnością stwierdzić obecność jednowymiarowych nanostruktur węglowych — a przypuszczalnie — nanorurek węglowych.

Na rysunku 8 przedstawiono zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/0,5\text{KW-800}$ , gdzie zastosowano połowę ilości kserożelu w porównaniu z pozostałymi mieszaninami. Nie zaobserwowano

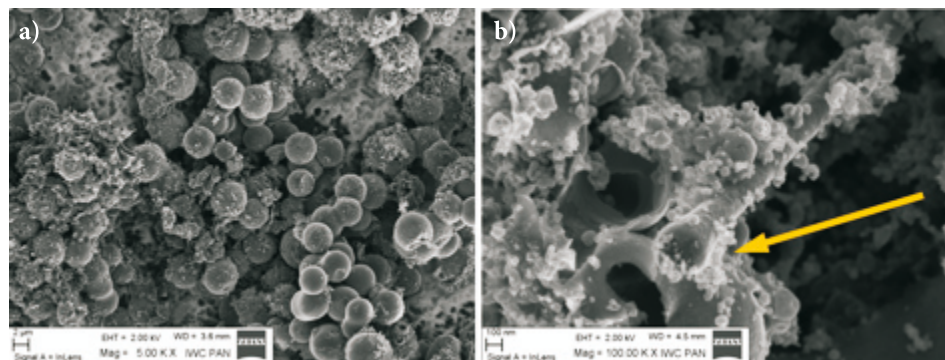


Rys. 7. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{KW-800}$

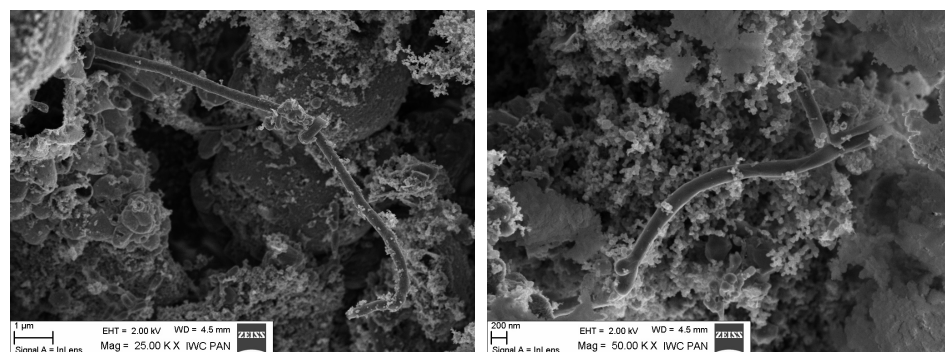
jednak istotnych różnic między morfologią produktów spalania mieszanin zawierającą połowę czy dwukrotną ilość KW-800 w porównaniu z pozostałymi mieszaninami. Na rysunku 9a przedstawiono zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/2\text{KW-800}$ , w której zastosowano dwukrotną ilość kserożelu KW-800. Widoczne, nienaruszone w procesie ucierania i spalania koloidalne cząstki kserożelu węglowego, sugerują pewną niejednorodność



Rys. 8. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/0,5\text{KW-800}$



Rys. 9. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/2\text{KW-800}$  (a) oraz  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{KW-1050}$  (b)



Rys. 10. Zdjęcia SEM produktów obecnych w tyglu reaktora po spalaniu mieszanin  $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{KW-1050}$

wyjściowych mieszanin, wskazują również, że część kserożelu przechodziła proces spalania w niezmienionej formie, a więc osadzone na nim żelazo mogło pozostawać nieaktywne w procesie tworzenia nanorurek węglowych.

Przedstawiona w tabeli 1 mieszanina nr 8 ( $\text{CaC}_2/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{NaN}_3/\text{KO}$ ) zamiast kserożelu węglowego zawierała jego formę niekarbonizowaną — organiczny kserożel rezorcynowo-furfuralowy/ $\text{FeCl}_3$ . Przy zastosowaniu tej formy żeluz nie stwierdzono obecności żadnych włóknistych struktur w produktach spalania mieszaniny. Również w przypadku kserożelu karbonizowanego w temperaturze  $600^\circ\text{C}$  (mieszanina nr 7 w tabeli 1) nie obserwowano obecności NRW w produktach spalania odpowiedniej mieszaniny.

### 3. Dyskusja wyników

Zasadnicza różnica między opisaną powyżej syntezą a metodą spaleniowej syntezy nanorurek węglowych zaproponowaną przez Szalę wynika z doboru katalizatora. W reakcjach opisanych w pracach [21, 22] katalizator powstaje w procesie spalania w wyniku rozkładu ferrocenu. Uwolnione w tym procesie atomowe żelazo stanowiło ok. 0,6% masy wyjściowej mieszaniny substratów. W opisanym powyżej sposobie syntezy NRW z wykorzystaniem metody spaleniowej żelazo osadzone jest na nośniku — kserożelu węglowym. Biorąc pod uwagę, że żelazo stanowi 3,4% masy stosowanego, jako katalizator, kserożelu węglowego, jego zawartość w wyjściowej mieszaninie substratów wynosiła zaledwie 0,26% masy.

Do zalet zaproponowanej metody można by zaliczyć możliwość kontroli wielkości ziaren katalizatora i jego składu chemicznego (stan metaliczny, tlenek lub węgiel) poprzez odpowiedni dobór temperatury karbonizacji kserożelu, a dodatkowo osadzenie go na nanoporowatym nośniku o rozbudowanej, trójwymiarowej mikrostrukturze powinno zapewnić duży stopień jego dyspersji. Świadczy o tym pośrednio morfologia produktów utleniania próbki KW-800 (rys. 2b). Jeżeli produktem utleniania materiału kserożel/Fe są nanoskopowe sferoidalne cząstki tlenku żelaza sugeruje to jednorodny rozkład nanocząstek Fe w matrycy kserożelu. Z drugiej jednak strony, jak wynika z pracy [32], niełatwo otrzymać kserożel węglowy o jednorodnym rozkładzie wielkości ziaren, nawet jeśli prekursor metalu był w nim równomiernie rozproszony na poziomie atomowym (związany jako jon) przed procesem karbonizacji. Mało prawdopodobne jest również otrzymanie cennego materiału, jakim jest kompozyt żel węglowy/nanorurki węglowe [28, 33] tą metodą z racji tego, że nanorurki powstają tylko na powierzchni kserożelu w miejscu zakotwiczenia katalizatora, ponieważ generowane w trakcie szybkiej reakcji indywidualne węglowe (typu rodniki, karbeny) nie wnikają do wnętrza koloidalnych cząstek kserożelu. Nanorurki powstawały więc tylko w miejscach, w których katalizator znajdował się na powierzchni kserożelu. Również w pracy [27]

zaobserwowano, że nanorurki powstawały na powierzchni aerożelu, a nie w jego objętości, mimo że mieszaninę gazów przepuszczano nad aerożelem w czasie 10 minut, a więc znacznie dłuższym niż czas spalania się (egzotermicznej reakcji) badanych mieszanin. Wynikało to z ograniczonej możliwości dyfuzji gazów do wnętrza aerożelu węglowego. Dodatkowo zaobserwowano, że przy zwiększaniu temperatury procesu CVD z 700 do 800°C wydajność syntezy nanorurek bardzo gwałtownie malała, a w przypadku aerożelu karbonizowanego w temperaturze 600°C w ogóle nie obserwowano wzrostu NRW [27]. Obserwacja ta jest zbieżna z prezentowanymi tu wynikami spaleniowej syntezy NRW. W produktach spalania mieszaniny zawierającej KW-600 nie obserwowano żadnych nanostruktur włóknistych. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że przy tej temperaturze karbonizacji duża część żelaza występuje w postaci trwałych tlenków.

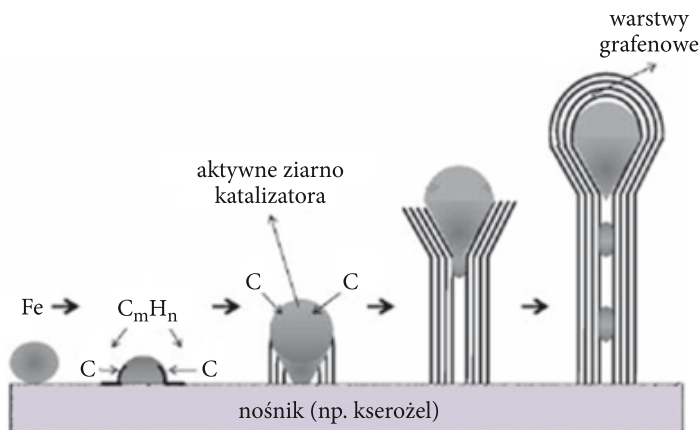
W wyniku karbonizacji żeluzorcynowo-furfuralowego impregnowanego żelazem obserwowano rozpoczęcie procesu grafityzacji matrycy kserożelu już w temperaturze 800°C i jej znaczną grafityzację w temperaturze 1050°C. Może to sugerować, że pewna część żelaza w próbkach kserożeli KW-800, KW-1050 jest pokryta warstwą grafitopodobnego węgla. Co ciekawe, jest to obserwacja zupełnie sprzeczna z wynikami zaprezentowanymi w pracy [27], gdzie nie obserwowano żadnej grafityzacji aerożelu impregnowanego żelazem nawet w wyniku karbonizacji prowadzonej w temperaturze 1050°C. Autorzy pracy [27] twierdzą, że żelazo nie tworzy kapsulek i pozostaje aktywne po procesie karbonizacji aerożelu w  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ . Z drugiej strony, ci sami autorzy zaprezentowali wcześniej wyniki, w których wykazali, że aerożele organiczne zimpregnowane niklem lub kobaltem ulegały znacznej grafityzacji już w temperaturze 800°C, a metale te wykazywały tendencję do zamykania się w grafitowych kapsułkach [32].

Opierając się na wnioskach przedstawionych w pracy [22] i wynikach analizy SEM produktów spalania wydobytych z tygła, można sądzić, że w obu przypadkach mechanizm wzrostu nanorurek jest taki sam. Bez względu na to czy katalizator jest wprowadzony do mieszaniny w postaci nanocząstek metalicznych osadzonych na nośniku (kserożelu), czy jest generowany *in situ* w trakcie spalania i osadza się we wczesnych etapach spalania na stałych substratach/produktach (lub ściankach tygła) reakcji, z uwagi na słabe wzajemne oddziaływania katalizator–nośnik, lub bardziej ogólnie katalizator–miejsce jego zakotwiczenia, nanorurki w obu przypadkach wzrastają zgodnie z mechanizmem końcówkowym (wierzchołkowym) [34].

Rozważania nad mechanizmem wzrostu nanorurek węglowych przy udziale katalizatora metalicznego (np. w katalitycznym procesie CVD) opierają się na zaproponowanym w 1964 r. przez Wagnera i wsp. mechanizmie VLS (akronim pochodzi od ang. *vapour-liquid-solid*) [35], rozwijanym następnie przez Bakera i in. w toku badań nad wzrostem włókien węglowych z lat 70. XX w. [36-40]. Po odkryciu Iijimy [3], Amelinckx i wsp. [41] zaadaptowali proponowany przez Bakera model wzrostu włókien węglowych do wyjaśnienia mechanizmu wzrostu

nanorurek węglowych. W modelu tym prekursor węglowy ulega rozkładowi na powierzchni ciekłego, metalicznego katalizatora. Następnie, powstały wolny węgiel rozpuszcza się w ciekłym metalu i dyfunduje przez cząstkę katalizatora. Jak zauważono, energie aktywacji dla wzrostu włókien są zgodne z energiami aktywacji dla dyfuzji węgla w odpowiednich metalach (np. Fe, Co) [42]. Cząstka katalizatora ulega nasyceniu węglem poprzez osiągnięcie granicznej wartości rozpuszczalności węgla przy danej temperaturze lub poprzez zmniejszenie rozpuszczalności w wyniku spadku temperatury. W wyniku przesylenia węgiel wytrąca się na krawędziach cząstki katalizatora, tworząc włókno. Dokładniej rzecz biorąc, morfologia powstającej struktury (rurka, włókno) zależy od warunków zachodzącego procesu (np. wielkości cząstki katalizatora, temperatury, nośnika katalizatora itp.). Model VLS zakłada objętościową dyfuzję węgla przez cząstkę katalizatora będącą w fazie ciekłej, jednakże wiele prac wskazuje, że dyfuzja nie musi koniecznie zachodzić przez ziarno katalizatora, może się ograniczać tylko do jego powierzchni [43]. Formowanie włókien węglowych o morfologii rurek w wyniku wytrącania się węgla na sferycznych cząstkach katalizatora wynika z anizotropowej natury grafitu. Ze względu na dużą ilość niewysyconych wiązań i kształt cząstki katalizatora węgiel nie wytrąca się jako „nanopłatek” stanowiący samodzielną płaszczyznę grafenową, ale jako zamknięta od góry rurka, która stopniowo wzrasta [44].

Rozmiar cząstki katalizatora odgrywa kluczową rolę w procesie wzrostu nanorurek węglowych. Większe krystality katalizatora są otaczane przez grafity, co powoduje zablokowanie procesu wzrostu nanorurek [45]. Tworząca się otoczka grafitowa „kapsułkuje” cząstkę metalu, która przestaje być aktywnym katalizatorem



Rys. 11. Ogólny schemat mechanizmu wzrostu końcówkowego (wierzchołkowego) nanorurek węglowych: (a) formowanie (osadzanie) katalizatora, np. Fe; (b) rozkład prekursora węglowego i dyfuzja węgla do cząstki katalizatora; (c) oderwanie katalizatora od powierzchni nośnika; (d) wzrost nanorurki z możliwością wzrostu ziarna katalizatora, jeśli w mieszaninie reakcyjnej obecny jest jego prekursor; (e) zatrzymanie wzrostu w wyniku pokrycia katalizatora warstwą węgla, lub w wyniku zatrzymania dopływu węgla [34]

wzrostu NRW. Dla mniejszych cząstek katalizatora mogą natomiast powstawać jednościenne nanorurki węglowe. Natomiast typ nośnika katalizatorów determinuje oddziaływanie katalizator–nośnik, a więc również wpływa na jego aktywność oraz strukturę i morfologię powstających nanorurek węglowych. W zależności od stopnia umocowania cząstki katalizatora na powierzchni nośnika możliwy jest zarówno wzrost korzeniowy jak i końcówkowy (wierzchołkowy) (rys. 11 [34]). To, czy cząstka metalu osadzona na nośniku unoszona jest z jego powierzchni ku górze (wzrost końcówkowy), czy też pozostaje na powierzchni nośnika (wzrost korzeniowy), zależy od siły adhezji metal–nośnik [7, 34, 37]. W obrębie jednego procesu możliwe jest także jednoczesne wystąpienie obu mechanizmów wzrostu, tzn. wzrost korzeniowo-wierzchołkowy [34, 46]. Mechanizm wzrostu nanorurek węglowych jest procesem złożonym i wciąż jest tematem dyskusji [12, 34, 42, 46–49]. Wiele prac sugeruje też, że podczas wzrostu nanorurek występuje równocześnie więcej niż tylko jeden mechanizm wzrostu [46].

#### 4. Wnioski

Wszystkie badane mieszaniny utleniacza, reduktorów i kserożelu węglowego spalały się w reżimie autotermicznym. Podobnie jak zaobserwowano w pracach [21, 22], również i w tym przypadku powstające w wyniku spalania mieszanin reduktor ( $\text{CaC}_2$ ,  $\text{NaN}_3$ ) — utleniacz ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) produkty różniły się morfologią w zależności od obszaru reaktora, z którego zostały wydobyte. Te zebrane ze ściany reaktora stanowią sferoidalne, nanoskopijne cząstki sadzy. Wzrost nanorurek w procesie spalania analizowanych mieszanin przebiega jedynie w obszarze tygła, w którym inicjowano zapłon mieszaniny. Można więc wnioskować, że czynnikiem warunkującym wzrost nanorurek jest niewielka odległość pomiędzy obszarem, w którym zachodzi spalanie, a strefą kondensacji generowanych w reakcji utleniania-redukcji par. Jak sugeruje autor pracy [22], kluczowym elementem w powstawaniu nanorurek węglowych mogą być jednostki dwuwęgłowe (rodniki  $\text{C}_2$  oraz karbeny) generowane w wyniku spalania mieszaniny węgla wapnia, sześciochloroetanu i azydku sodu. Gorący obszar sprzyjający formowaniu jednostek dwuwęglowych jest ograniczony do bezpośredniego sąsiedztwa strefy reakcji [21, 22]. Wysoka temperatura niezbędna dla przeprowadzenia do fazy ciekłej żelaza lub jego stopów z węglem utrzymuje się tylko w obrębie tygła, natomiast poza jego obszarem gwałtownie spada. Reaktywne cząstki węglowe powstające na froncie fali spalania po dotarciu do chłodniejszej strefy reaktora rekombinują z utworzeniem węgla amorficznego (sadzy) [21].

Morfologia badanych nanorurek wskazuje, że wzrastają one według mechanizmu wierzchołkowego w wyniku katalitycznego działania cząstek żelaza osadzonych na kserożelu węglowym. Do niewątpliwych zalet kserożelu węglowego, jako nośnika



katalizatorów wzrostu nanorurek węglowych, należy jego specyficzna trójwymiarowa mikrostruktura i rozwinięta porowatość, co z kolei stwarza możliwość jednorodnego rozmieszczenia katalizatora w jego matrycy. Odpowiedni dobór temperatury karbonizacji kserożelu zaimpregnowanego metalami przejściowymi daje w pewnym stopniu możliwość kontroli jego właściwości fizycznych i chemicznych. Zaobserwowano jednak, że kompozyt typu: kserożel węglowy/Fe otrzymany w wyniku karbonizacji kserożelu organicznego zaimpregnowanego  $\text{Fe}^{3+}$  nie jest wydajnym katalizatorem zaproponowanej w pracach [21, 22] metody syntezy nanorurek węglowych. Nie zaobserwowano zależności między temperaturą karbonizacji żelu organicznego a wymiarem generowanych w tym procesie cząstek żelaza. Znaczna grafityzacja matrycy kserożelu w wyniku karbonizacji w temperaturze  $\geq 800^\circ\text{C}$  może powodować częściową izolację żelaza poprzez pokrywanie go warstwą zgrafityzowanego węgla. Wydajność syntezy nanorurek jest bardzo niska, a otrzymane struktury niejednorodne pod względem średnicy i długości w wielu przypadkach silnie poskręcane, grube (średnice ok. 200 nm) i krótkie (w stosunku do średnicy). Może to wynikać z ograniczonej dostępności katalizatora żelazowego — zachodząca reakcja spalania jest procesem gwałtownym, więc część żelaza osadzona wewnątrz stosunkowo trwałej matrycy kserożelu może pozostać nieaktywna. Jest to również wynikiem rekombinacji klastrów węglowych w chłodnym obszarze reaktora, w którym cząstki żelaza lub stopu żelazo-węgiel nie występują wcale lub występują w fazie stałej, a nie ciekłej. Jak sugeruje autor prac [21, 22], wydajność uzyskiwania nanorurek na drodze syntezy spaleniskowej można poprawić poprzez zwiększenie ciepła spalania mieszaniny reakcyjnej, co zapewni obecność aktywnej formy katalizatora w całej objętości reaktora. Nie zaobserwowano żadnej aktywności katalitycznej kserożelu organicznego, w którym żelazo obecne jest w formie jonów związanych z matrycą organiczną (KO) jak i kserożelu węglowego otrzymanego w wyniku karbonizacji w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ .

Artykuł wpłynął do redakcji 4.10.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w listopadzie 2010 r.

#### LITERATURA

- [1] J. WOOD, *The top ten advances in materials science*, Mater. Today, 11, 2008, 40-45.
- [2] M. MONTHIOUX, V. L. KUZNETSOV, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, Carbon, 44, 2006, 1621-1623.
- [3] S. IJIMA, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 1991, 56-58.
- [4] P. M. AJAYAN, *Nanotubes from carbon*, Chem. Rev., 99, 1999, 1787-1999.
- [5] A. HUCZKO, *Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Bel Studio, 2002.
- [6] Z. KANG, E. WANG, L. GAO, S. LIAN, M. JIANG, C. HU, L. XU, *One-Step Water-Assisted Synthesis of High-Quality Carbon Nanotubes Directly from Graphite*, J. Am. Chem. Soc., 125, 2003, 13652-53.
- [7] G. S. B. MCKEE, C. P. DECK, K. S. VECCHIO, *Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis*, Carbon, 47, 2009, 2085-2094.

- [8] M. ENDO, T. HAYASHI, Y-A. KIM, *Large-scale production of carbon nanotubes and their applications*, Pure Appl. Chem., 78, 9, 2006, 1703-1713.
- [9] P. L. WALKER JR., J. F. RAKSZAWSKI, G. R. IMPERIAL, *Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts*, I. *Properties of Carbon Formed*, J. Phys. Chem., 63, 2, 1959, 133-140.
- [10] M. JOSÉ-YACAMÉN, M. MIKI-YOSHIDA, L. RENDON, J. G. SANTIESTEBAN, *Catalytic growth of carbon microtubes with fullerence structure*, Appl. Phys. Lett., 62, 6, 1993, 657-659.
- [11] K. J. MACKENZIE, O. M. DUNENS, A. T. HARRIS, *An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds*, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 2010, 5323-5338.
- [12] C. P. DECK, K. VECCHIO, *Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams*, Carbon, 44, 2, 2006, 267-275.
- [13] W. Z. LI, S. S. XIE, L. X. QIAN, B. H. CHANG, B. S. ZOU, W. Y. ZHOU, R. A. ZHAO, G. WANG, *Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes*, Science, 247, 1996, 1701-1703.
- [14] W. WUNDERLICH, *Growth model for plasma-CVD growth of carbon nano-tubes on Ni-sheets*, Diamond and Related Materials, 16, 2007, 369-378.
- [15] J. LEE, L. CHEOL, S. CHUL, K. HYOUN, C. WOONG, *Large-scale production of aligned carbon nanotubes by the vapor phase growth method*, Chem. Phys. Lett., 359, 1, 2002, 109-114.
- [16] Y. A. KIM, T. HAYASHI, M. ENDO, Y. KABURAGI, T. TSUKADA, J. SHAN, K. OSATO, S. TSURUOKA, *Synthesis and structural characterization of thin multi-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method*, Carbon, 43, 2005, 2243-2250.
- [17] J-P. TESSONNIER, D. ROSENTHAL, T. W. HANSEN, C. HESS, M. E. SCHUSTER, R. BLUME, F. GIRGSDIES, N. PFÄNDER, O. TIMPE, D. S. SU, R. SCHLÖGL, *Analysis of the structure and chemical properties of some commercial carbon nanostructures*, Carbon, 47, 2009, 1779-1798.
- [18] A. M. THAYER, *Carbon nanotubes by the metric ton*, Chem. Eng. News, 85, 46, 2007, 29-35.
- [19] E.-C. KOCH, Patent DE 10122750, Diehl Stiftung, Niemcy, 2001.
- [20] E.-C. KOCH, *Metal/Fluorocarbon Pyrolants*, VI. *Combustion Behaviour and Radiation Properties of Magnesium/Poly(Carbon Monofluoride) Pyrolant*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, 2005, 209-215.
- [21] M. SZALA, *Combustion Synthesis of Hollow Carbon Fibers*, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 17, 2, 2008, 106-111.
- [22] M. SZALA, *Spaleniowa synteza wielościennych nanorurek węglowych*, Biul. WAT, 58, 2, 2009, 27-36.
- [23] S. B. SINNOTT, R. ANDREWS, D. QIAN, A. M. RAO, Z. MAO, E. C. DICKEY, F. DERBYSHIRE, *Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition*, Chemical Physics Letters, 315, 1999, 25-30.
- [24] X. LI, G. YUAN, A. BROWN, A. WESTWOOD, R. BRYDSON, B. RAND, *The removal of encapsulated catalyst particles from carbon nanotubes using molten salts*, Carbon, 44, 2006, 1699-1705.
- [25] M. SU, B. ZHENG, J. LIU, *A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity*, Chem. Phys. Lett., 322, 5, 2000, 321-326.
- [26] B. ZHENG, Y. LI, J. LIU, *CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst*, Appl. Phys., A 74, 2002, 345-348.
- [27] S. A. STEINER, T. F. BAUMANN, J. KONG, J. H. SATCHER, M. S. DRESSELHAUS, *Iron-Doped Carbon Aerogels: Novel Porous Substrates for Direct Growth of Carbon Nanotubes*, Langmuir, 23, 9, 2007, 5161-5166.

- [28] T. BORDJIBA, M. MOHAMEDI, L. H. DAO, *New Class of Carbon-Nanotube Aerogel Electrodes for Electrochemical Power Sources*, *Adv. Mater.*, 20, 2008, 815-819.
- [29] C. LIANG, S. DAI, G. GUIOCHON, *A graphitized-carbon monolithic column*, *Anal. Chem.*, 75, 18, 2003, 4904-4912.
- [30] C. MORENO-CASTILLA, F. J. MALDONADO-HÓDAR, A. F. PÉREZ-CADENAS, *Physicochemical surface properties of Fe, Co, Ni, and Cu-doped monolithic organic aerogels*, *Langmuir*, 19, 2003, 5650-5655.
- [31] M. SEVILLA, C. SALINAS MARTÍNEZ-DE LECEA, T. VALDÉS-SOLÍS, E. MORALLÓN, A. B. FUERTES, *Solid-phase synthesis of graphitic carbon nanostructures from iron and cobalt gluconates and their utilization as electrocatalyst supports*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2008, 1433-1442.
- [32] R. FU, T. F. BAUMANN, S. CRONIN, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, J. H. SATCHER, *Formation of Graphitic Structures in Cobalt- and Nickel-Doped Carbon Aerogels*, *Langmuir*, 21, 2005, 2647-2651.
- [33] M. A. WORSLEY, J. H. SATCHER, JR., T. F. BAUMANN, *Synthesis and Characterization of Monolithic Carbon Aerogel Nanocomposites Containing Double-Walled Carbon Nanotubes*, *Langmuir*, 24, 2008, 9763-9766.
- [34] I. KUNADIAN, R. ANDREWS, D. QIAN, M. PINAR MENGÜÇ, *Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method*, *Carbon*, 47, 2009, 384-395.
- [35] R. S. WAGNER, W. C. ELLIS, *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 5, 1964, 89-90.
- [36] R. T. K. BAKER, M. A. BARBER, P. S. HARRIS, F. S. FEATES, R. J. WAITE, *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*, *J. Catal.*, 26, 1, 1972, 51-62.
- [37] R. T. K. BAKER, *Catalytic growth of carbon filaments*, *Carbon*, 27, 3, 1989, 315-323.
- [38] R. T. K. BAKER, P. S. HARRIS, R. B. THOMAS, R. J. WAITE, *Formation of Filamentous Carbon from Iron, Cobalt and Chromium Catalyzed Decomposition of Acetylene*, *J. Catal.*, 30, 1973, 86-95.
- [39] R. T. K. BAKER, R. J. WAITE, *Formation of Carbonaceous Deposits from the Platinum-Iron Catalyzed Decomposition of Acetylene*, *J. Catal.*, 37, 1975, 101-105.
- [40] S. D. ROBERTSON, *Carbon formation from methane pyrolysis over some transition metal surfaces, I. Nature and properties of the carbons formed*, *Carbon*, 8, 1970, 365-368.
- [41] S. AMELINCKX, X. B. ZHANG, D. BERNAERTS, X. F. ZHANG, V. IVANOV, J. B. NAGY, *A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes* *Science*, 265, 1994, 635-639.
- [42] M. MOORS, T. VISART DE BOCARME, N. KRUSE, *C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> interaction with Ni nanocrystals: Towards a better understanding of carbon nanotubes nucleation in CVD synthesis*, *Ultramicroscopy*, 109, 2009, 381-384.
- [43] F. DING, A. ROSEN, K. BOLTON, *Dependence of SWNT growth mechanism on temperature and catalyst particle size: Bulk versus surface diffusion*, *Carbon*, 43, 2005, 2215-2234.
- [44] G. G. TIBBETTS, *Why are carbon filaments tubular*, *J. Cryst. Growth*, 66, 1984, 632-638.
- [45] M. YADASAKA, R. KIKUCHI, T. MATSUI, Y. OHKI, S. YOSHIMURA, E. OTA, *Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 17, 1995, 2477-2450.
- [46] M. H. RÜMMELI, F. SCHÄFFEL, C. KRAMBERGER, T. GEMMING, A. BACHMATIUK, R. J. KALENCZUK, B. RELLINGHAUS, B. BÜCHNER, T. PICHLER, *Oxide-Driven Carbon Nanotube Growth in Supported Catalyst CVD*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 51, 2007, 15772-15773.

- [47] P. T. A. REILLY, W. B. WHITTEN, *The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process*, Carbon, 44, 9, 2006, 1653-1660.
- [48] R. B. LITTLE, *Mechanistic Aspects of Carbon Nanotube Nucleation and Growth*, J. Cluster Sci., 14, 2, 2003, 135-185.
- [49] M. H. RÜMMEL, C. KRAMBERGER, A. GRÜNEIS, P. AYALA, T. GEMMING, B. BÜCHNER, T. PICHLER, *On the Graphitization Nature of Oxides for the Formation of Carbon Nanostructures*, Chem. Mater., 19, 17, 2007, 4105-4107.

W. KICIŃSKI, J. LASOTA

**Investigation of efficiency of carbon xerogel-supported iron as a catalyst  
in a combustion synthesis of carbon nanotubes**

**Abstract.** Reactions between calcium carbide and hexachloroethane in the presence of sodium azide are exothermic enough to proceed at a high temperature, self-sustaining regime. Combustion of the mixtures was performed in the presence of the Fe-doped carbon xerogel as a catalyst of carbon nanotubes growth. The carbon xerogel was prepared through carbonization of an iron doped organic xerogel at temperatures in a range of 600-1050°C. Combustion reactions were conducted in a stainless steel reactor — calorimetric bomb — under initial pressure of 1 MPa of argon. Reactions were carried out in a graphite crucible. Scanning electron microscopy analysis of the combustion products recovered from the crucible revealed small yield of carbon fibers (most likely nanotubes), which grew via tip-grown mechanism. In the outer area of the reactor, dusty products with soot-like morphology dominated. The correlation between pyrolysis temperature of the carbon xerogel and morphology of catalyzed-grown nanofibers was not observed.

**Keywords:** carbon xerogel, combustion synthesis, carbon nanotubes