

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 541.16

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА КАТАЛИЗАТОРЕ - ПОРОШКЕ НИКЕЛЯ

В.А. Гурин, И.В. Гурин, Д.А. Левин

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

Рассмотрены основные методы получения углеродных нанотрубок – нового перспективного материала. Оценена возможность широкого их применения. Проведены эксперименты по исследованию природы образования углеродных нанотрубок в газофазных установках пиролиза ННЦ ХФТИ. Эти установки позволяют не только контролировать температуру в рабочей зоне процесса, но и визуально наблюдать их образование.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов в 1985 г [1] и разработка технологий их получения в макроскопических количествах положили начало систематическим исследованиям поверхностных структур углерода. Основным элементом таких структур является графитовый слой – поверхность, выложенная не только правильными шестиугольниками с атомами углерода, расположенными в вершинах. В случае фуллеренов такая поверхность имеет замкнутую сферическую или сфероидальную форму. Поверхностная структура фуллеренов включает в себя не только правильные шестиугольники, число которых зависит от размера молекулы фуллерена, но также 12 регулярным образом расположенных правильных пятиугольников. Некоторое представление о семействе фуллеренов дает рис. 1.

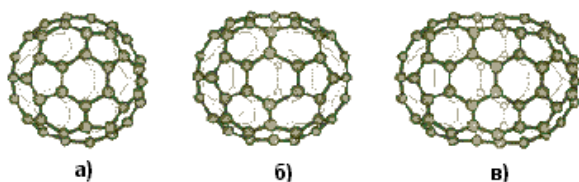


Рис. 1. Структуры фуллеренов: а) C_{60} ; б) C_{70} ; в) C_{80}

Наряду со сферическими структурами, графитовый слой может образовывать также и протяженные структуры в виде полого цилиндра. Подобные структуры, называемые нанотрубками (НТ), отличаются широким разнообразием физико-химических свойств и привлекают значительный интерес исследователей и технологов.

История открытия углеродных НТ тесно связана с историей открытия и детального исследования фуллеренов. Последнее стало возможным после создания Кретчмером, Хафманом и др. технологии получения фуллеренов в макроскопических количе-

ствах, основанной на термическом распылении графита в электрической дуге с графитовыми электродами в атмосфере гелия.

Вскоре после создания технологии получения фуллеренов было обнаружено, что в результате термического распыления графитового анода в электрической дуге наряду с молекулами, принадлежащими к семейству фуллеренов, образуются также протяженные структуры, представляющие собой свернутые в однослойную или многослойную трубку графитовые слои. Длина таких образований, получивших название «нанотрубки», достигает десятков микрон и на несколько порядков превышает их диаметр, составляющий обычно от одного до нескольких нанометров.

Как показали наблюдения, выполненные с помощью электронных микроскопов, большинство НТ состоит из нескольких графитовых слоев либо вложенных один в другой, либо навитых на общую ось. Расстояние между слоями практически всегда составляет 0,34 нм, что соответствует расстоянию между слоями в кристаллическом графите. НТ обычно заканчиваются полусферической головкой.

В начале основным методом синтеза НТ был дуговой [2]: испарение графита при горении электрической дуги постоянного тока между графитовыми электродами в токе инертного газа. На смену ему пришел более производительный лазерно-термический метод: испарение графитовой мишени в нагретой до определенной температуры печи сканирующим лазерным лучом. В последнее время все большее внимание уделяют пиролитическому синтезу из газообразных углеводородов, а также из CO , причем предпочтение отдают каталитическим процессам, позволяющим получать с относительно высоким выходом не только многослойные, но и однослойные и спиральные НТ (рис. 2).

При синтезе НТ могут выделяться в различном виде и образовывать твердый осадок разной плотно-

сти: резиноподобный материал из переплетенных между собой нанотрубок (в уплотненном виде - нанобумага), паутинообразный и текстурированный материалы из параллельных, но находящихся на некотором расстоянии друг от друга отдельных нанотрубок («лес», «башни»). Помимо пустотельных цилиндрических могут образовываться НТ конической структуры, спиралевидные, роговидные («нанорожки»), бамбуковидные (состоящие из отдельных замкнутых продолговатых секций), составленные из чередующихся конусов НТ («нанокольчики», «рыбья кость»), а также L-, T- и Y-образные НТ (изогнутые или разветвленные).

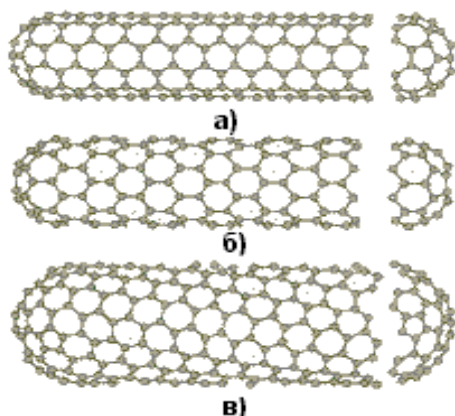


Рис. 2. Примеры нанотрубок: а) однослойные; б) многослойные; в) спиральные

В большинстве случаев синтез углеродных НТ сопровождается образованием других модификаций углерода: фуллеренов, наночастиц и аморфного углерода. Соотношение выходов НТ и примесей определяется условиями синтеза, поэтому очистка от примесей является важной составляющей частью синтеза НТ. Вкратце перечислим методы получения углеродных НТ.

Известно, что в электрической дуге развивается температура до 4000°C , и при ее горении происходит перенос вещества между электродами. В 1990 г электродуговой синтез в атмосфере инертных газов с применением графитовых электродов был впервые использован для получения фуллеренов в относительно больших количествах. Именно в продуктах дугового синтеза в 1991 г Индзима обнаружил углеродные НТ [3].

В 1985 г лазерным методом были впервые получены фуллерены, но для синтеза НТ он был использован лишь 10 лет спустя. Первая установка представляла собой кварцевую трубку диаметром 2,5 и длиной 50 см, на оси которой помещался графитовый стержень диаметром 1,25 см. В трубе создавали вакуум, одновременно нагревая ее до 1200°C , затем в нее подавали аргон (давление 66,5 кПа, линейная скорость газа 0,2...2 см/с). Мишень облучали лазерным пучком с длиной волны 532 нм (Nd-лазер), частотой импульсов 10 Гц, мощностью импульса 250 мДж и длительностью импульса 10 нс. Лазерное пятно диаметром 3 или 6 мм сканировали по поверхности мишени. Продукты испарения (многослойные НТ и наночастицы) собирали на охлаждаемом мед-

ном кольце, на стенках трубы и на обратной стороне графитовой мишени. Суточная производительность первой установки составляла до 80 мг наноматериала, содержащего НТ [3].

На выход и форму НТ, получаемых лазерным методом, влияет меньшее число параметров, чем в дуговом синтезе. Можно предположить, что это и позволило достичь при лазерном синтезе заметно более высокого выхода НТ. Определяющим можно считать температуру участка, с которого происходит испарение графита и градиент температур в газовой фазе вблизи этого участка. К сожалению, эти параметры в описанных экспериментах определялись недостаточно точно (сканирование луча по поверхности мишени затрудняло измерения) или не определялось вообще. Вместо этого измерялись второстепенные параметры, влияющие на температуру испарения: температура печи, мощность лазерного излучения, диаметр светового пятна на мишени, скорость перемещения пятна, давление газа и скорость газового потока и т.п.

Вывод о том, что фуллерены и НТ образуются в паровой фазе вне зависимости от способа испарения графита или других форм углерода, был сделан довольно давно и нашел свое подтверждение в ряде работ. Помимо дугового и лазерного испарений графита, рассмотренных выше, для получения нанотрубок применяют также резистивное испарение, испарение электронным и ионным пучками, испарение солнечным светом [3].

Синтез НТ методом каталитического пиролиза углеводородов впервые был проведен в ХФТИ в 1982–1987 гг [4]. На процесс синтеза влияют температура, вид исходного углеводорода и его парциальное давление, природа катализатора и его характеристики (в первую очередь, размер частиц, которые определяют диаметр НТ), а также вид катализатора [3]. Продуктами пиролиза могут быть слои аморфного углерода или графита вокруг частиц катализатора, волокна, многослойные и однослойные НТ и т. п. Длина НТ и степень их покрытия частицами аморфного углерода зависит от длительности процесса.

Для пиролиза используют ацетилен, метан, этилен или пропан. Исходным углеводородом для синтеза НТ также могут являться бензол, CO_2 , CO и т.д.

Что касается области применения НТ, то возрастающий интерес к ним связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности [2].

Маленькие размеры и уникальная структура НТ определяют их необычные механические и электронные свойства, причем электронные свойства НТ можно целенаправленно изменять в широком диапазоне. В отличие от графита, в НТ нет висячих связей, поэтому они химически инертны. Высокая жесткость НТ сочетается с упругостью и способностью обратимо вспучиваться (коробиться) и складываться (сжиматься, сплющиваться).

Области применения можно условно разделить на две группы: применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей («работает» множе-

ство НТ) и применение в миниатюрных изделиях и устройствах («работают» индивидуальные НТ).

В первом случае – это наполнители для различных композитов (легких, прочных, при необходимости электропроводных и поглощающих энергию удара); материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов. Во втором случае – это электронные приборы и устройства, включая сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, катоды полевых эмиттеров электронов, а также неразрушающиеся нанозонды в сканирующих микроскопах, высокочастотные резонаторы, «наносолома», «нанопипетки», предназначенные для введения в клетки живых организмов с целью изучения их химической природы.

С каждым годом появляется все больше областей применения НТ. Как следствие, вырастает и спрос на эти материалы. Цены на нанотрубки на мировом рынке колеблются в пределах 10...30 \$ за грамм для неочищенных нанотрубок, и 50...80 \$ за грамм для чистых нанотрубок [5]. С целью наладить в ННЦ ХФТИ возможность производства НТ на газофазных установках пиролиза [6] были проведены серии экспериментов по исследованию природы образования каталитических осадков углерода. На данных установках в 1982 г впервые был получен каталитический осадок, содержащий нанотрубки (рис. 3) [4]; катализаторами служили металлы подгруппы железа (никель, кобальт, железо).

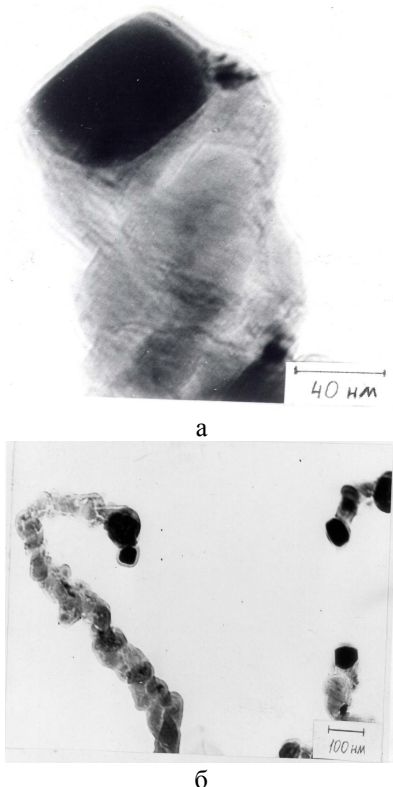


Рис. 3. Структуры углерода, образовавшиеся в результате каталитического разложения углерода из газовой фазы

Применение метода осаждения углерода из газовой фазы на газофазных установках пиролиза ННЦ ХФТИ имеют большое преимущество перед другими установками для синтеза получения НТ: на этих

установках имеется возможность в течение всего процесса не только контролировать температуру в рабочей зоне, но и визуально наблюдать за ростом образования каталитических осадков.

1. ИССЛЕДОВАНИЯ И КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1.1. ИССЛЕДОВАНИЯ ИНКУБАЦИОННОГО ПЕРИОДА ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ

Для более детального исследования этого вопроса в качестве катализатора нами был использован порошок никеля с размером частиц 6...9 мкм. Катализатор равномерно наносился на бинты (850×80 мм) из хлопчатобумажной ткани (ткани-сорочки). Затем бинты с нанесённым на них порошком никеля наматывались на графитовые катушки, каждая катушка обвязывалась углеродной нитью «Урал-НШ» для исключения разворота бинтов во время экспериментов (катушки и углеродные нити предварительно взвешивались). Содержание никеля в каждой катушке определялось по результатам взвешиваний (табл. 1). Поверхностная плотность никеля на носителе катализатора (ткань-сорочка) варьировалась в пределах 0,016...0,03 г/см².

Таблица 1
Массы графитовых катушек ($M_{Г}$), ткань-сорочки ($M_{Н}$) и никеля на ней ($M_{К}$) для каждой катушки

Номер катушки	$M_{Г}$, г	$M_{Н}$, г	$M_{К}$, г
1	27,9	5,1	10,9
2	28	5,06	11
3	27,8	5,03	10,1
4	28,5	5,16	12,4
5	28,2	5,51	14,9
6	28,1	5,36	14,6
7	28,2	4,81	11,3
8	28,4	5,1	16,4
9	27,9	5,26	20,5

Затем катушки с катализатором загружали в трубчатый перфорированный нагреватель (рис. 4).

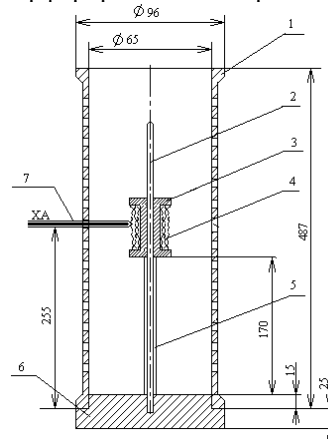


Рис. 4. Схема сборки:
1 – трубчатый перфорированный нагреватель;
2 – кварцевая трубка; 3 – графитовая катушка;

4 – носитель катализатора; 5 – дистанцирующая трубка; 6 – основание; 7 – ХА термопара

Характерно, что сборка помещалась в камеру таким образом, что горячий спай ХА-термопары касался поверхности ткань-сорочки с катализатором. Кроме того, температура на внешней поверхности нагревателя и на поверхности катушки с катализатором измерялась оптическим пирометром «Промінь».

Эксперименты проводились при 800°C по термопаре; длительность выхода на режим (800°C) составляла ~ 10 мин; расход природного газа через установку пиролиза (объемом ~300 литров) поддерживался на уровне 4...4,5 м³/ч.

Характерно, что во всех случаях при температуре внешней поверхности нагревателя 900°C (по пирометру) температура на поверхности катушки по термопаре и пирометру была 800°C, т.е. заметно ниже. Кажется, единственным разумным объяснением этого факта может быть то обстоятельство, что ката-

литические реакции образования углерода эндотермические и происходят довольно интенсивно.

Взвешивая нагреватель и пустые катушки после каждого процесса, было замечено, что их масса практически не изменилась. Это свидетельствует, о том, что обычные некаталитические реакции осаждения пироуглерода на графите (материал нагревателя и катушек) при этих температурах не идут с заметной скоростью, что находится в соответствии с ранее полученными результатами [7].

Визуально процесс образования каталитического осадка (КО) можно было заметить в смотровое окно спустя 20...30 мин после выхода на режим, когда начиналось распухание образца.

По вышеописанной схеме был проведено 9 экспериментов. Результаты их приведены в табл. 2, а для наглядности графически представлены на рис. 5 и 6.

Таблица 2

Результаты по кинетике образования каталитического осадка

Номер катушки	M _н , г	M _к , г	t, мин	M _{нк} , г	M _{ко} , г	V, г/ч	V _{уд} , г/гNi·ч	W, г/гNi
1	5,1	10,9	10	1,173	2,037	12,198	1,115	0,1862
2	5,06	11	20	1,1638	3,2762	9,8384	0,8985	0,2992
3	5,03	10,1	20	1,1569	2,7831	8,3577	0,8259	0,275
4	5,16	12,4	30	1,1868	8,8132	17,626	1,4272	0,7136
5	5,51	14,9	35	1,2673	9,6527	16,557	1,1097	0,647
6	5,36	14,6	40	1,2328	11,397	17,087	1,1736	0,7828
7	4,81	11,3	60	1,1063	19,334	19,334	1,7079	1,7079
8	5,1	16,4	180	1,173	79,177	26,392	1,6054	4,8161
9	5,26	20,5	180	1,2098	102,68	34,227	1,668	5,0039

Примечание: M_н – масса носителя катализатора перед экспериментами, г; M_к – расчетная масса никеля, г; M_{нк} – масса носителя катализатора после эксперимента (M_{нк} = ηM_н, где η – экспериментально определенный коксовый остаток в потоке природного газа от носителя катализатора (ТС), при T=800°C η=0,23), г; M_{ко} – масса каталитических образований углерода, г; V – скорость образования КО, г/ч; V_{уд} – удельная скорость образования КО в г/г Ni·ч; W – удельный выход КО, г/г Ni.

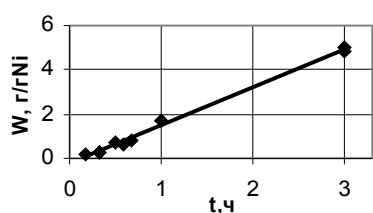


Рис. 5. Выход каталитического осадка г/г Ni за время эксперимента

Рассматривая графики на этих рисунках, видим, что скорость образования и выход КО имеют линейную зависимость от длительности эксперимента (при t ≤ 3 ч). Из приведенных данных также видно, что при 800°C процесс образования КО начинается практически сразу после выхода на режим, во всяком случае, инкубационный период не более 10 мин.

1.2. ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА

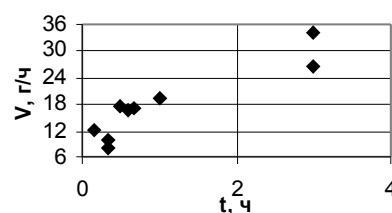


Рис. 6. Скорость образования каталитического осадка за время эксперимента

Для проведения экспериментов взяли такие же графитовые катушки, как и в ранее проведенных экспериментах (катушки с №№ 10, 11, 12). Размеры бинтов из ткань-сорочки сократили до 530×80 мм. Порошок никеля наносился кисточкой равномерно на всю поверхность бинта, таким образом, что его содержание на каждой катушке составляло ~1 г. Поверхностная плотность катализатора на носителе составляла 0,0024г/см². Бинты с нанесенным на них порошком никеля наматывали на катушки и также обвязывали углеродной нитью «Урал-НШ». Масса

нанесенного на ткань-сорочку катализатора, как и в ранее проведенных экспериментах, определялась взвешиванием. Образцы загружались в сборку, как показано на рис. 7.

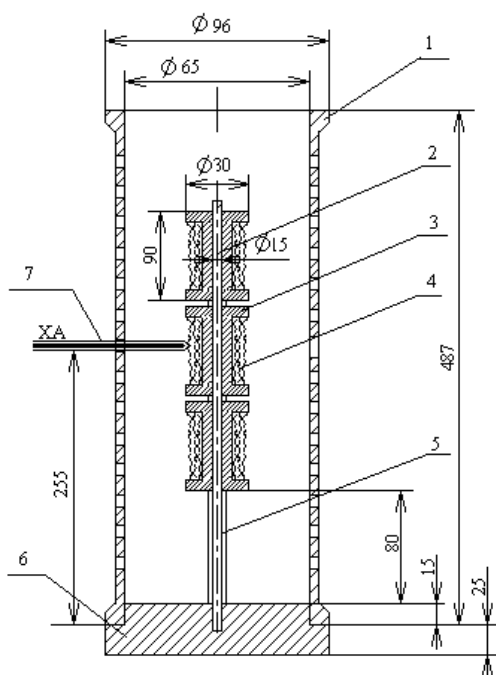


Рис. 7. Схема сборки

- 1 – трубчатый перфорированный нагреватель;
2 – кварцевая трубка; 3 – графитовая катушка;
4 – носитель катализатора; 5 – дистанцирующая трубка; 6 – основание; 7 – ХА термонара

Эксперименты проводились в 6 этапов с длительностью 5...10 ч каждый. После очередного этапа образцы взвешивали, рассчитывали скорость, удельную скорость образования КО, удельный выход КО. Суммарное время эксперимента для катушек №10, 11, 12 составило 38, 33 и 33 ч соответственно.

Результаты исследований приведены в табл. 3 (обозначения те же, как и в табл. 2).

Скорость образования КО на катушках различна в зависимости от их расположения в нагревателе (см. табл. 3).

Верхняя катушка (№12) имела удельную скорость образования КО на 2 и 3-м этапах равную 0,761 и 0,287 г/гNi ч, в то время как нижняя катушка (№10) имела удельную скорость образования КО на этих этапах равную 0,069 и 0,099 г/гNi ч, соответственно.

Для того чтобы выявить причину этого явления, катушки меняли местами, после чего соотношение относительных скоростей образования КО сохранилось. В верхней катушке скорость образования КО оставалась выше: 0,389, 0,105, 0,143 г/г Ni-ч против 0,03, 0,047 и 0,066 г/г Ni-ч соответственно. Визуально внутри нагревателя по поверхности катушек снизу вверх наблюдались конвективные потоки в виде извивающихся полос тумана. По-видимому, более высокая скорость образования КО в верхних катушках обусловлена именно такой конвекцией в результате перегрева газа-реагента в верхней части нагревателя и размещенных там катушек.

Таблица 3

Результаты по кинетике образования каталитического осадка

Номер катушки	M _н , г	M _к , г	t, ч	M _{нк} , г	M _{ко} , г	V, г/ч	V _{уд} , г/гNi-ч	W, г/гNi
Этап № 1								
10	3,08	1,11	5	0,708	2,152	0,43	0,388	1,938
Этап № 2 порядок катушек снизу вверх: 10-11-12								
10	3,08	1,11	11	0,708	2,612	0,237	0,069	2,353
11	3,06	1,02	6	0,704	0,276	0,046	0,045	0,271
12	3,11	0,96	6	0,715	4,385	0,731	0,761	4,567
Этап № 3 порядок катушек снизу вверх: 10-11-12								
10	3,08	1,11	16	0,708	3,162	0,198	0,099	2,848
11	3,06	1,02	11	0,704	2,756	0,251	0,486	2,702
12	3,11	0,96	11	0,715	5,765	0,524	0,287	6,005
Этап № 4 порядок катушек снизу вверх: 12-11-10								
10	3,08	1,11	22	0,708	5,752	0,261	0,389	5,182
11	3,06	1,02	17	0,704	4,446	0,262	0,286	4,359
12	3,11	0,96	17	0,715	5,935	0,349	0,03	6,182
Этап № 5 порядок катушек снизу вверх: 12-11-10								
10	3,08	1,11	32	0,708	6,922	0,216	0,105	6,236
11	3,06	1,02	27	0,704	6,416	0,238	0,193	6,29
12	3,11	0,96	27	0,715	6,385	0,236	0,047	6,651
Этап № 6 порядок катушек снизу вверх: 12-11-10								
10	3,08	1,11	38	0,708	7,872	0,207	0,143	7,092
11	3,06	1,02	33	0,704	7,446	0,226	0,168	7,3
12	3,11	0,96	33	0,715	6,765	0,205	0,066	7,047

Следует отметить, что катушка №11 во всех экспериментах находилась в середине сборки, и полученные на ней результаты дают «среднестатистиче-

ское» представление о скорости образования КО и кинетике процесса.

На рис. 8 изображен график выхода КО от длительности процесса для этой «среднестатистической» катушки.

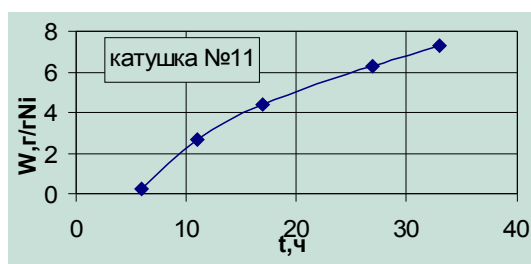


Рис. 8. Выход КО g/g Ni за время эксперимента

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен эффективный визуально наблюдаемый метод получения каталитических осадков в виде аморфного углерода (сажи), цилиндрических и лентообразных нитей, нанотрубок и т. д.

Экспериментально установлено, что при использовании в качестве катализатора частиц никеля при 800°C инкубационный период отсутствует или, во всяком случае, длится менее 10 мин; дезактивация катализатора не наблюдается, по крайней мере в течение 33 ч.

Впервые предложен метод равномерного введения катализатора в реакционный объем с использованием вязких волокон в виде ваты, нитей и ткани, что может многократно повысить скорость каталитических реакций образования углерода и создать дешевые высокопроизводительные методы получе-

ния каталитических осадков, в том числе фуллеренов и нанотрубок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Елецкий. Углеродные нанотрубки // *Успехи физических наук*. 1997, т. 167, № 9, с. 945 – 971.
2. Э.Г. Раков. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001, т. 70, № 10, с. 934 – 973.
3. Э.Г. Раков. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2000, т. 69, № 1, с. 41 – 59
4. В.Ф. Зеленский, В.А. Гурин, В.В. Колосенко, А.И. Бакуменко. Изучение каталитического газофазного осаждения углерода на металлах подгруппы железа // *Отчет о научно-исследовательской работе УДК 138/30.12.87, Харьков, ХФТИ, 1987.*
5. А.А. Богданов, Д. Дайнгер, Г.А. Дюжев. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // *Журнал технической физики*. 2000, т. 70, в. 5, с. 1 – 7.
6. В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1999, № 4 (76), с. 13 – 31.
7. В.А. Гурин, И.В. Гурин, С.Г. Фурсов. Исследования газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1999, № 4 (76). с. 32 – 45.

RESEARCH OF A PRECIPITATION PROCESS NANOMETRIC OF CARBONIC FORMATIONS FROM A GAS PHASE ON CATALYST - DUST OF A NICKEL

V.A. Gurin, I.V. Gurin, D.A. Levin

The main methods of carbon nanotubes - new perspective material obtaining is reviewed. The passibility of broad application of nanotubes is estimated. The experiments on research of the nature of carbon nanotubes formation in the gas phase pyrolysis facilities of NSC KIPТ are conducted. This facilities allow not only to control temperature in a working area of process, but also to observe the process of nanotubes formation.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ НАНОМЕТРИЧНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ УТВОРЕНЬ З ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА КАТАЛІЗАТОРІ – ПОРОШКУ НІКЕЛЯ

В.А. Гурін, І.В. Гурін, Д.О. Левін

Розглянуто основні методи отримання вуглецевих нанотрубок – нового перспективного матеріалу. Оцінено можливість широкого застосування нанотрубок. Проведено експерименти з дослідження природи утворення вуглецевих нанотрубок у газофазних установках піролізу ННЦ ХФТІ. Ці установки дозволяють не тільки контролювати температуру в робочій зоні процесу, але й візуально спостерігати процес утворення нанотрубок.