

Взаимодействие углеродных нанотрубок с низкотемпературной плазмой кислорода и водорода

А. А. Чеховский, С. Я. Брычка*, В. М. Франкфурт,
А. В. Брычка*, П. П. Горбик*, Н. И. Даниленко

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины

Осуществлен синтез углеродных нанотрубок пиролизом дихлорметана. Изучено взаимодействие нанотрубок с низкотемпературной водородной и кислородной плазмой. Установлено влияние параметров плазмы на скорость реакций углерода с газами.

Введение

Высокая удельная поверхность углеродных нанотрубок (УНТ), которая при полной активации достигает $2000 \text{ м}^2/\text{г}$, дает основания утверждать, что углеродные нанотрубки являются перспективными адсорбентами. Известно, что энергия связывания газов с нанотрубками выше, чем с графитом, поэтому УНТ могут быть использованы для создания новых материалов и приборов для хранения газов [1, 2]. Водород, как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель, очень перспективен для широкого применения в энергетике в качестве топлива для транспортных средств, при сгорании которого отсутствуют вредные выбросы.

Большинство исследований по хранению водорода в УНТ проводилось при высоких давлениях 1—16 МПа и низких температурах 80—133 К для того, чтобы сохранить молекулярный водород. Упомянуто, что сбережение водорода за счет физической адсорбции составляет менее 4% (мас.) [3]. С целью сбережения атомарного водорода используется углеродный композит с катализаторами: La, Co, Pd. При 573 К происходила диссоциация H_2 с величиной накопления 1,5% (мас.) [4].

Как правило, углеродные нанотрубки, получаемые различными методами, содержат большое количество аморфного углерода и наночастиц графита. Важной стадией в производстве УНТ является разработка способов очистки от примесей для получения нанотрубок с высокой степенью чистоты. Процесс очистки УНТ основывается на различной реакционной способности компонентов шихты к окислителям, в качестве которых чаще всего используют кислород [5, 6]. Таким образом, понимание механизмов взаимодействия между углеродом и водородом или кислородом является актуальным для физического материаловедения.

В настоящей работе исследовано взаимодействие очищенных многослойных УНТ и нанотрубок с примесями аморфного углерода с низкотемпературной плазмой кислорода и водорода.

© А. А. Чеховский, С. Я. Брычка, В. М. Франкфурт, А. В. Брычка,
П. П. Горбик, Н. И. Даниленко, 2008

Экспериментальная часть

Для синтеза углеродных нанотрубок использовали методику, которая подробно описана в работе [7]. Газовую смесь аргона и CH_2Cl_2 пропускали через реактор с мембранами из Al_2O_3 при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 60 мин. Синтезированный композит, состоящий из углеродсодержащих пластинок Al_2O_3 , растворяли в 44%-ной HF при комнатной температуре для удаления оксидной фазы. В результате получали углеродную фракцию (УНТ + C^{am}), которую идентифицировали с помощью электронной микроскопии. Для очистки УНТ от других форм углерода образцы прокаливали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении 1 ч (потеря массы составляла $>60\%$). По данным электронно-микроскопических исследований, синтезированные образцы содержали более 70%, а очищенные более 90% нанотрубок (УНТ^{от}). Они идентифицировались с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, прибор JEMOOCX-II).

Взаимодействие кислорода или водорода с углеродом из их атомно-молекулярных смесей осуществляли на установке, изготовленной авторами работы [8]. Установка (рис. 1) состоит из стеклянного реактора 1, который вакуумируется до остаточного давления в системе $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в реакционный сосуд подается рабочий газ до создания рабочего давления 13 Па. Разряд газа создается с помощью высокочастотного генератора 3 и индуктора 4. Имеется съемная ампула из кварцевого стекла, в которой на разных уровнях по высоте впаяны три пары электродов 6 из платиновой проволоки (зонды Ленгмюра). На эти электроды подается напряжение от источника постоянного тока 5. При увеличении мощности, вкладываемой в газовый разряд, изменяется величина тока, которая зависит от степени распада молекул газа на атомы, ионы и электроны. Последние определяют электропроводность плазмы. Из вольт-амперных характеристик зондов рассчитывали температуру электронов T_e и концентрацию электронов N_e [9]. В нижней части кварцевой ампулы располагается образец 9, подвешенный на кварцевой спирали 2. Чувствительность кварцевых весов — 3—4 мг/мм. Продольное изменение положения образца осуществляется катетометром КМ-6. Лодочки для образцов изготовлены из алюминиевой фольги и подвергнуты анодному окислению с целью исключения или сведения до минимума рекомбинации компонентов плазмы с материалом лодочки. Коэффициент рекомбинации оксида алюминия $\gamma = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ [10].

Давление газов в реакционном объеме во всех экспериментах составляло 13 Па, анодный ток генераторной лампы — 140 и 170 мА. Масса исследованного материала находилась в пределах 0,20—0,30 г. Определяли изменение массы Δg (мг) образца во времени τ (мин).

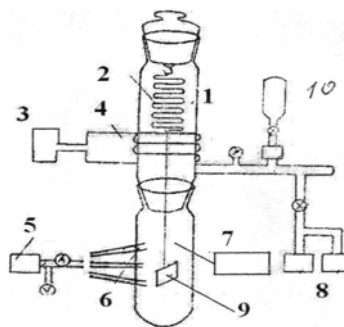


Рис. 1. Схема установки для исследований взаимодействия материалов с низкотемпературной плазмой газов.

Т а б л и ц а 1. Значения энергий диссоциации и ионизации газов

Диссоциация молекул		I-я ионизация атомов		II-я ионизация атомов		Суммарная энергия распада, ккал/моль
Реакция	Энергия, ккал/моль	Реакция	Энергия, ккал/моль	Реакция	Энергия, ккал/моль	
$H_2 \rightarrow H + H$	104	$H \rightarrow H^+$	312	—	—	416
$O_2 \rightarrow O + O$	117	$O \rightarrow O^+$	313	$O^+ \rightarrow O^{++}$	804	1234

При одной и той же мощности, вкладываемой в разряд, концентрация компонентов плазмы в объеме для разных газов будет различной. Это обусловлено физико-химическими свойствами газов. В табл. 1 приведены значения энергии диссоциации и ионизации водорода и кислорода. Энергия диссоциации молекул H_2 и O_2 на атомы и энергии ионизации атомов H и O на ионы H^+ и O^+ практически равны. Поэтому можно предположить, что в реакционном объеме при прочих равных условиях в плазме этих газов концентрации будут одинаковы. В силу того, что для образования двухзарядного иона кислорода необходимо затратить почти в три раза больше энергии ($O^+ \rightarrow O^{++} = 804$ ккал/моль), концентрация этих ионов в объеме будет значительно меньше и кинетика процесса будет определяться в основном взаимодействием активных атомов и однозарядных ионов водорода или кислорода с углеродными материалами. Однако скорости взаимодействия этих газов в силу различия их сродства к углероду будут разными.

В табл. 2 представлены характеристики низкотемпературной плазмы водорода и кислорода применительно к условиям наших экспериментов. Из приведенных данных следует, что при одинаковых условиях, например при $L = 250$ мм и $I_a = 170$ мА, параметры плазмы для водорода равны $T_e = 1,3 \cdot 10^5$ К, $N_e = 9,2 \cdot 10^{18}$, а для кислорода они составляют $T_e = 0,8 \cdot 10^5$ К, $N_e = 3,8 \cdot 10^{18}$ соответственно. Это означает, что часть электрической энергии идет на образование двухзарядного иона кислорода O^{++} .

Т а б л и ц а 2. Характеристики низкотемпературной плазмы водорода и кислорода

Номер образца	Материал	Газ	L , мм	I_a , мА	$T_e \cdot 10^{-5}$, К	$N_e \cdot 10^{-18}$
1	УНТ + $C^{ам}$	H_2	260	140	0,8	5,0
2	УНТ + $C^{ам}$	H_2	240	140	1,1	6,8
3	УНТ + $C^{ам}$	H_2	245	170	1,3	9,2
4	УНТ ^{оч}	H_2	240	170	1,5	11,3
1	УНТ + $C^{ам}$	O_2	460	170	0,1	0,2
2	УНТ + $C^{ам}$	O_2	250	140	0,6	2,9
3	УНТ ^{оч}	O_2	250	170	0,8	3,8
4	УНТ + $C^{ам}$	O_2	250	170	0,8	3,8

Примечание: T_e и N_e — температура и концентрация электронов; L — расстояние от образца до индуктора; I_a — анодный ток генераторной лампы. Рабочее давление газа в реакторе 13 Па.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения на просвет синтезированных углеродных нанотрубок, на которых видны фрагменты пучков УНТ с изогнутыми на отдельных участках нанотрубками (рис. 2, *a*) и дефектами (рис. 2, *б*), которые обусловлены геометрией пор мембран. Внешний диаметр УНТ составляет 35—65 нм.

На рис. 3 и 4 приведены кинетические зависимости поведения углеродных материалов в низкотемпературной плазме водорода и кислорода. Весь процесс поведения исследуемых образцов углеродных материалов можно разбить на несколько стадий. Первая стадия (I) — подготовка образца перед обработкой его в низкотемпературной плазме. В условиях $T = 593$ К и $P = 1 \cdot 10^{-3}$ Па происходит десорбция адсорбированных веществ (H_2O , CO_2 , N_2 и др.) из массы образца. Десорбция составила $\Delta g = -0,008$ — $0,010$ мг·г⁻¹ для всех исследуемых образцов. Вторая стадия (II) — адсорбция молекулярного водорода и кислорода при $T = 293$ К и давлении $P = 13$ Па, она составила $\Delta g = 0,003$ мг·г⁻¹. Количество адсорбированного водорода равно $N_{H_2} = 1,8 \cdot 10^{21}$, а кислорода — $N_{O_2} = 5,64 \cdot 10^{20}$ молекул.

Третья и четвертая стадии (III и IV) определяют поведение исследуемых углеродных материалов в условиях водородной или кислородной плазмы. Вначале рассмотрим случай с водородной плазмой (рис. 3). На стадии III происходит замена адсорбированных молекул H_2 на атомарный H^* водород и фиксируется начало протекания реакции $4H^* + C \rightarrow CH_4$. Столь резкое уменьшение массы ($\Delta g = -0,043$ мг·г⁻¹) является тому подтверждением. На стадии IV образуются молекулы CH_4 . Убыль массы образца при этом — $0,002$ мг·г⁻¹, что в перерасчете составляет $1,25 \cdot 10^{19}$ молекул CH_4 . В пределах 190—280 мин наступает динамическое равновесие, о чем свидетельствуют горизонтальные полочки (рис. 3).

Стадия V наступает при отключении плазмы, когда в реакционном объеме отсутствуют атомы H^* и ионы H^+ водорода. При этом на активных центрах поверхности происходит замена H^* на H_2 и увеличение массы образцов. В частности, для образца 4 прирост массы составляет $0,009$ мг·г⁻¹. В данном случае может иметь место увеличение массы образца за счет адсорбции молекул из реакционной зоны при низких температурах. Дальнейшее вакуумирование при $T = 293$ К до $P = 1 \cdot 10^{-3}$ Па приводит к незначительному уменьшению массы образцов, что свидетельствует о довольно большой энергии адсорбции H_2 , CH_4 и других молекул, радикалов.

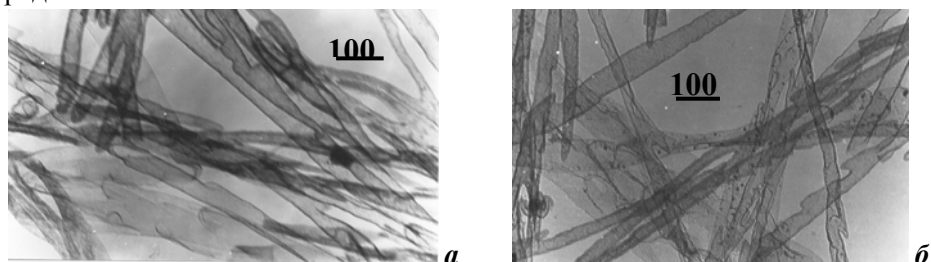


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения на просвет углеродных нанотрубок.

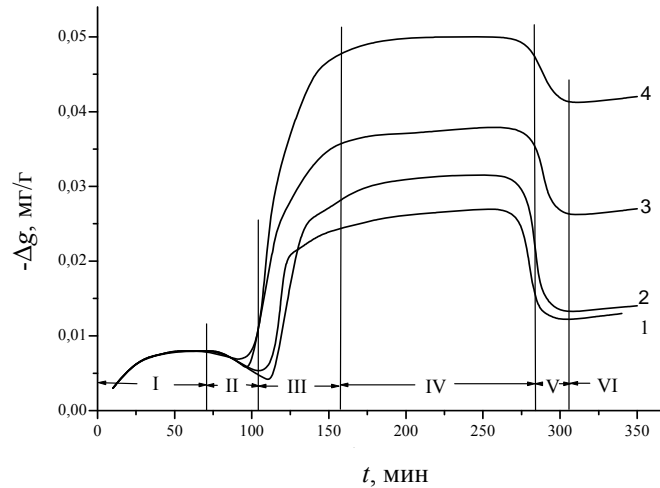


Рис. 3. Зависимость изменения массы от времени контакта с низкотемпературной плазмой водорода для образцов УНТ + C^{am} (1—3) и УНТ^{оч} (4).

Хорошо прослеживается влияние параметров T_e и N_e низкотемпературной плазмы водорода на взаимодействие системы водород—углеродный материал (УНТ + C^{am} и УНТ^{оч}). Как видно на рис. 3 (кривые 1—4), характер зависимости $\Delta g = f(\tau)$ для всех исследованных образцов аналогичен. Если учитывать разницу убыли массы образцов между стадией II и окончанием процесса динамического равновесия — стадией V, то она составляет для: 1-го образца — 0,022, 2-го — 0,025, 3-го — 0,033 и 4-го — 0,045 $mg \cdot g^{-1}$, что вполне согласуется с изменением переменных факторов процесса, приведенных в табл. 2.

На рис. 4 приведена кинетика взаимодействия кислорода с углеродными образцами в условиях низкотемпературной плазмы. Весь процесс состоит из стадий подобно системе водород—углеродный материал. На стадии I происходит десорбция компонентов атмосферы, адсорбированных поверхностью углеродных материалов. После вакуумирования образцов при $T = 593$ К в реакционную систему напускали молекулярный кислород. На II стадии происходит его адсорбция (рис. 4), которая составляет 0,003 $mg \cdot g^{-1}$. Стадия III характеризует поведение материала в кислородной плазме, в которой протекают одновременно несколько процессов. Первый из них — это замена адсорбированного молекулярного кислорода на его атомы, одно- и двухзарядные ионы; второй процесс — начало химического взаимодействия плазмы кислорода с углеродом. Свидетельством этого является убыль массы образцов на всех исследованных режимах процесса. Так, например, для режимов с параметрами $L = 250$ мм, $I_a = 170$ мА, $T_e = 0,8 \cdot 10^5$ К и $N_e = 3,8 \cdot 10^{18}$ убыль массы образца за время $\tau = 150$ мин составляет 0,059 $mg \cdot g^{-1}$ (рис. 4, кривая 4), а для режима с параметрами $L = 460$ мм, $I_a = 170$ мА, $T_e = 0,1 \cdot 10^5$ К и $N_e = 0,2 \cdot 10^{18}$ — 0,012 $mg \cdot g^{-1}$ (рис. 4, кривая 1). Изменение параметров T_e и N_e процесса в 6—10 раз практически в таких же пропорциях изменяет скорость реакции взаимодействия системы углеродный материал—кислородная плазма. Необходимо заметить, что описываемые

процессы протекают при температурах близких к комнатным. Коэффициенты рекомбинации в данном случае незначительны ($\gamma \approx 0,01$), а скорости химического взаимодействия высоки.

На следующей IV стадии скорость взаимодействия существенно замедляется, особенно это характерно для режимов с высокими параметрами процесса (рис. 4, кривые 3, 4). Анализ зависимости $\Delta g = f(\tau)$ для различных режимов системы углеродный материал—кислородная плазма показал изменение массы для образцов 1 и 4 в интервале времени 150—280 мин — $\Delta g = 0,068 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$. Разница в потере массы между стадиями II и III составляет $0,006 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$. В том же промежутке времени для образца 1 с другими параметрами T_e и N_e разница составляет $\Delta g = -0,012 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$. Аналогичные тенденции изменения скорости протекания реакции наблюдаются и для образцов 2 и 3.

В принципе, для образца 3, который состоит из очищенных нанотрубок и не содержит аморфный углерод, кинетика взаимодействия аналогична таковой для образцов УНТ + $C^{\text{ам}}$, однако скорости взаимодействия при одинаковых условиях у образца 3 значительно меньше, чем у образца 4.

Сравнивая кинетические зависимости можно констатировать, что в первую очередь происходит реакция окисления аморфного углерода. При больших концентрациях активных частиц в кислородной плазме (образец 4) аморфный углерод выгорает по окончании III стадии, а на IV стадии окисляются УНТ, процесс характеризуется малыми скоростями взаимодействия. Для образцов 1 и 2, находящихся в кислородной плазме со значительно меньшими параметрами T_e и N_e (табл. 2), полное удаление аморфного углерода не заканчивается даже по окончании IV стадии за 280 мин (рис. 4).

На стадии V отсутствует кислородная плазма, молекулярный кислород адсорбируется на поверхности углеродного материала, подвергнутого плазменной обработке. При дальнейшем вакуумировании образцов до $P = 10^{-3} \text{ Па}$ наблюдается незначительная потеря массы $\Delta g = 0,001 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

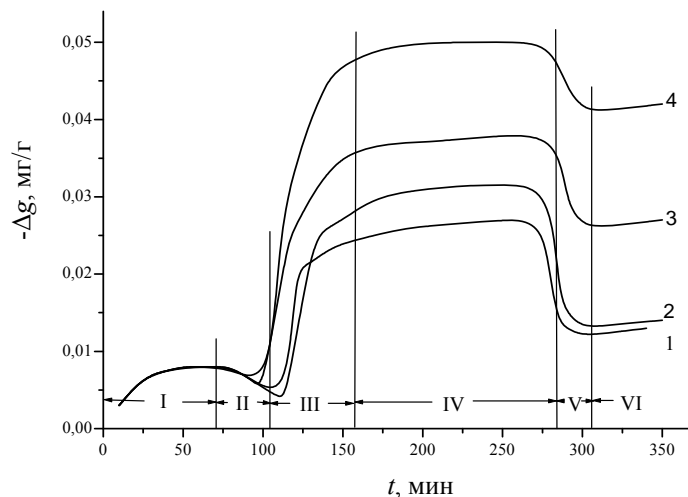


Рис. 4. Зависимость изменения массы от времени

контакта с низкотемпературной плазмой кислорода для образцов УНТ + C^{ам} (1, 2, 4) и УНТ^{оч} (3).

Выводы

Таким образом, в низкотемпературной плазме происходит активное взаимодействие углерода с водородом с образованием химических связей. В плазме кислорода наблюдается выгорание углеродного образца. Скорость взаимодействия примесей аморфного углерода с кислородом больше, чем с углеродными нанотрубками, что обусловлено их замкнутой поверхностью.

1. Бречка С. Я., Белякова Л. А., Приходько Г. П., Роик Н. В. Строение поверхности и адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок // Изв. НАНУ. Сер. хим. — 2006. — № 10. — С. 1712—1715.
2. Туров В. В., Приходько Г. П., Бречка С. Я., Цапко М. Д. Совместная адсорбция бензола и воды наноразмерными углеродными трубками // Журн. физ. химии. — 2006. — **80**, № 4. — С. 689—694.
3. Yin Y. E., Mays T., McEnaney D. Molecular simulation of hydrogen storage in carbon nanotubes arrays // Langmuir. — 2000. — **103**. — P. 10521—10527.
4. Yoo E., Habe T., Nakamura J. Possibilities at atomic hydrogen storage by carbon nanotubes or graphite materials // Science and Technology at Advanced Materials. — 2005. — **6**, No. 6. — P. 615—619.
5. Лобач А. С., Спицына Н. Г., Терехов С. В., Образцова Е. Д. Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок // Физика тв. тела. — 2002. — **44**, № 3. — С. 457—459.
6. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. — 2000. — **69**, № 1. — С. 41—59.
7. Бречка А. В., Приходько Г. П., Бречка С. Я. и др. Синтез углеродных нанотрубок пиролизом дихлорметана // Укр. хим. журн. — 2003. — **69**, № 8. — С. 67—70.
8. Чеховский А. А., Куликов Л. М. Взаимодействие молекулярно-атомарного водорода дисульфидом молибдена // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 15. — С. 96—107.
9. Чеховский А. А. Влияние параметров плазмы аргона, водорода, кислорода и воздуха на свойства углеродных волокон и композитов на их основе // Там же. — 2002. — С. 58—70.
10. Лавренко В. А., Тикуш В. Л. Химические взаимодействия материалов с разряженными атомарными и молекулярными газами. — К.: Наук. думка, 1992. — 149 с.