

ПЛАЗМОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Амиров Р. Х., Катаржис В.А., Тюфтяев А.С., Шавелкина М.Б.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия,
mshavelkina@gmail.com

В настоящее время интерес к новому классу наноматериалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается. Это обусловлено такими причинами, как:

- стремление к миниатюризации изделий (переход от микро- к нанoeлектронике),
- уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии (длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках),
- необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами,
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующиеся на принципах самосборки и самоорганизации,
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, спектроскопические и дифракционные методы), в то числе косвенные методы (калориметрия, нанотвердость)
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок, LIGA-технологии (последовательные процессы литографии, гальваники и формовки), технологий получения и формования нанопорошков и т.п.).

Состояние и тенденция развития объектов наноиндустрии позволяет сделать вывод о перспективности синтеза углеродных наноматериалов. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), которые образуют новый класс квазиодномерных нанообъектов. УНТ и УНВ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Структура и дисперсность, а, следовательно, и свойства этих наноматериалов зависят от способа их получения. Хотя механизмы синтеза для углеродных нанотрубок и нановолокон однозначно не уставлены, в настоящее время основной круг методов их получения уже определился, и главный вопрос состоит в том, какие из них наиболее пригодны для получения их в промышленных масштабах. Методы, требующие использования вакуума или повышенных давлений, проигрывают методам синтеза при обычном давлении. Испарение графита электронным или ионным пучком, а также применение алмазных наковален тоже накладывает ограничения на производительность. Существующие способы, основанные на использовании электрической дуги и лазерного испарения, имеют целый ряд недостатков, которые связаны с невысокой эффективностью процесса. Низкотемпературный способ получения углеродных наноматериалов – метод химического осаждения из пара, основанный на разложении углеводородов в присутствии катализаторов, требует тщательного изготовления подложек с наноструктурированным катализатором. Широко распространенный способ магнетронного напыления в вакууме также характеризуется низкой производительностью.

Весьма перспективным в этом отношении является применение плазмотрона.

В основе разработанного нами подхода – плазмоструйного способа синтеза лежит принцип испарение-конденсация. Исходные углеродсодержащие материалы (сажа, углеводороды), катализаторы вместе с рабочим газом (аргон, гелий) подаются в плазмотрон постоянного тока мощностью до 40 кВт, после чего происходит их испарение в плазменной струе с дальнейшим резким охлаждением образованного углеродного пара и катализаторов как в газовом объеме, так и на поверхности твердых материалов. В качестве плазмотрона используется оригинальный генератор плазмы - плазмотрон с расширяющимся каналом выходного электрода-анода и вихревой стабилизацией плазменной струи. Прямой ввод в плазмотрон катализаторов с сажей или углеводородов позволяет расширить параметрический диапазон выбора оптимального типа катализатора или углеводорода, как с точки зрения формирования наноструктур, так и эффективности их синтеза.

Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех экспериментах постоянной и равнялась 350–400 А. Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 100 В в зависимости от условий эксперимента (давления гелия и его расхода).

В качестве плазмообразующего газа использовались две среды: гелий и аргон при давлениях от 150 Торр до атмосферного, при изменении расхода гелия от 0,5 до 1 г/сек, расход аргона варьировали от 1,5 до 3 г/сек.

Отметим, что используемый подход и выбранные параметры основаны на предварительно проведенных исследованиях. Так были проведены электрические и калориметрические исследования плазмотрона. Показано, что вольтамперная характеристика электрической дуги в плазмотроне является слабозрастающей, что способствует его устойчивой работе и расширяет область существования дуги как в сторону низких значений тока, так и в сторону увеличения тока из-за меньших удельных тепловых потоков.

Для исследования продуктов плазмоструйного синтеза применили два на сегодняшний день наиболее распространенных метода для характеристики структуры наноразмерных материалов – это метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума). Причем, если первый метод позволяет определить лишь усредненные величины, то второй метод дает возможность исследовать структуру отдельной частицы, трубки и т.д. Для оценки эффективности синтеза УНТ и УНВ применили методы термического анализа (дифференциально сканирующая калориметрия и термогравиметрия) (STA 449 платформа F3 Jupiter фирмы Netzsch).

Плазмоструйный пиролиз сажи проводили на порошкообразных носителях (ультрадисперсные 3-d соединения металлов Ni, Co, Fe, Y). Углеводороды с различным содержанием водорода (C_2H_2 , CH_4 , C_3H_8) подвергались пиролизу без прямого участия катализаторов, промоторами, видимо, выступали металлические поверхности и частицы материала электродов.

Опыты по испарению сажи в присутствии тройной комбинации катализаторов Ni:Co:Y₂O₃= 6,0: 6,0: 8,0 или 30% -ом содержании соединений железа (III) показали, что максимальный выход УНТ и УНВ получается при следующих условиях : 500Торр гелия, сила тока -400А, расход гелия- 0,75г/сек. Скорость расхода твердой фазы составила 2,11 г/сек. Основными варьируемыми параметрами являются давление среды, скорость расхода сажи с катализаторами и плазмообразующего газа. Процентное соотношение катализаторов с сажей подобрано с помощью данных рентгеновской дифракции, по положению максимального рефлекса.

Оптимальные условия для синтеза УНТ и УНВ при пиролизе углеводородов отличаются от вышеупомянутых. На синтез оказывает влияние, главным образом, скорость расхода прекурсора. Масса получаемой сажи меньше. Ее количество не превышает 10% конденсированных продуктов.

Морфология и структура, образованных при пиролизе углеводородов, нанотрубок и нановолокон отличается от полученных при пиролизе сажи с катализаторами (рис.1). В первом случае структуры имеют большую длину, содержат больше дефектов и, согласно [1], имеют большее межслоевое расстояние, а нановолокна обладают наиболее разупорядоченной структурой. Во втором случае продукты синтеза содержат более короткие трубки с цилиндрическим расположением графеновых слоев и открытыми концами. УНВ имеют вид спиралей, состоящих из одного и более витков.

По данным окислительной термогравиметрии наибольшей термической стабильностью обладают нановолокна, полученные при пиролизе сажи в присутствии карбонильного железа. На ряду с нановолокнами (34%), как показали ДСК и ТГ-кривые, продукт синтеза содержит большое количество примесей (до 12%) (аморфный углерод, графитовая фаза и остаток из окислов металлов). Большое количество графитизированных частиц с окислами металлов (до 25%) образуется при синтезе цилиндрических нанотрубок с диаметром до 19 нм. Максимальный их выход составил 27%. При плазмоструйном пиролизе углеводородов наибольший выход нанотрубок образуется при пиролизе метана и ацетилена (до 95%) при скорости их расхода до 4 г/сек. С уменьшением расхода ацетилена до 1 г/сек увеличивается образование нановолокон и их геометрические параметры.

Проведенные экспериментальные исследования показали: реализован высокоэффективный способ получения углеродных нанотрубок и нановолокон в струе плазмы, позволяющий использовать для пиролиза как твердый, так и газообразный источник углерода. С помощью данного способа возможно управлять выходом и свойствами синтезируемых углеродных наноматериалов за счет независимого регулирования и контроля содержания катализаторов, расходов углеродсодержащих материалов, плазмообразующего газа и мощности плазмотрона.

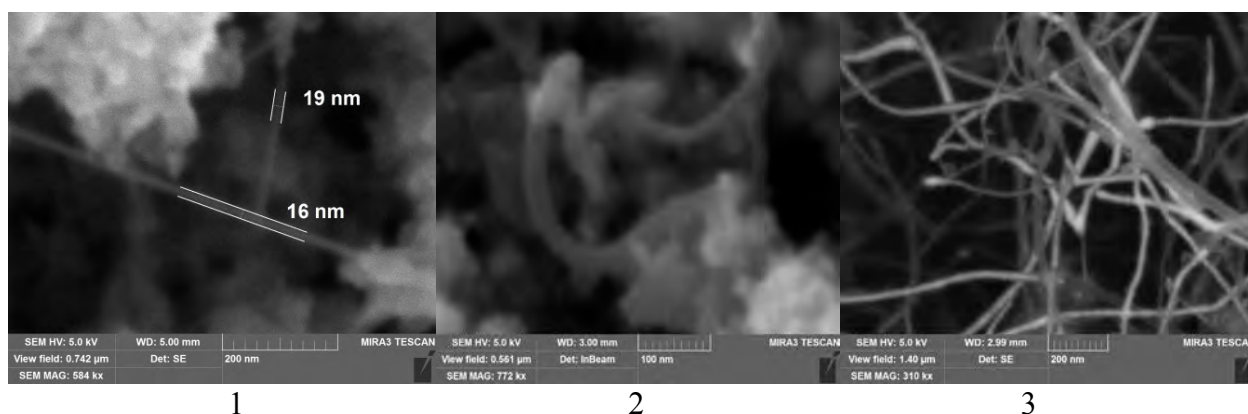


Рис.1. Морфология продуктов плазмоструйного пиролиза сажи с катализаторами ($\text{Ni}:\text{Co}:\text{Y}_2\text{O}_3 = 6,0: 6,0: 8,0$) (1),сажи с карбонильным железом (2), пиролиза ацетилена (3)

Список литературы

1. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон [Текст] / - Э. Г. Раков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). - 2004. - Т.XLVIII. - №5. - С.12-19.