

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ЭТАНОЛА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Технология получения углеродных наноструктур [1], в частности нанотрубок, в настоящее время стала актуальной задачей в связи с развитием нанотехнологий [2] и значительными перспективами их использования для различных целей. Одним из ключевых элементов любой технологии является оборудование.

Разработана установка (рис. 1), позволяющая производить углеродные нанотрубки и нановолокна на катализаторах произвольной формы и на пластинах диаметром до 75 мм с предварительно сформированным рисунком катализатора [3].

В установке, состоящей из реактора (рис. 2), электронного блока, форвакуумного насоса и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС), реализована возможность контроля температуры и давления.



Рис.1. Установка для получения углеродных нанотрубок

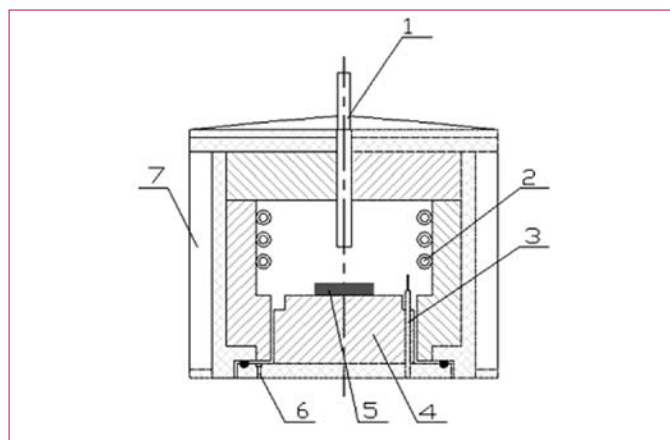


Рис.2. Схема реактора
1 — канал напуска ПГС, 2 — нагревательный элемент, 3 — термопара, 4 — рабочий столик, 5 — предметный столик, 6 — канал к насосу, 7 — теплоотвод

Основным рабочим органом, предназначенным для производства углеродных нанотрубок, является реактор, внутренняя поверхность которого изготовлена из кварцевой керамики с малой теплопроводностью, а внешняя стенка — из жаропрочной стали. Откачка реактора производится через клапан. Нагрев осуществляется с использованием муфельного нихромового нагревателя. Для контроля температуры

непосредственно у рабочего столика размещена термopapa. Напуск ПГС осуществляется через натекагель. Для активной подачи ПГС используется подогрев на водяной бани.

Максимальная температура нагрева реактора 1200°C. Остаточное давление в нем при работе насоса ≈ 1 кПа.

Электронный блок обеспечивает программирование режимов работы установки и позволяет задавать и контролировать температуру процесса, скорости нагрева и охлаждения, время отжига, давление в камере. Максимальная скорость нагрева – 150°C/с. Использование энергонезависимой памяти позволяет сохранять до 100 пользовательских программ.

Система подачи состоит из источника – колбы с углеродсодержащей жидкостью, соединенной с вентилем, регулирующим скорость подачи ПГС, и "водяной бани" для ее активизации. Температура колбы регулируется изменением расстояния между ней и кипящей водяной баней. Введение смеси осуществляется за счет разницы давлений в колбе и камере. Регрессионным анализом случайной выборки значений из разных экспериментов получено эмпирическое уравнение зависимости давления в камере от температуры водяной бани:

$$P = T - 49, \text{ где}$$

P – давление в реакторе, кПа,

T – температура колбы с источником ПГС, °C.

Использование уравнения позволяет регулировать подачу ПГС с помощью манометра, измеряющего давление в реакторе. Перед технологическим процессом колба откачивается до давления насыщенных паров жидкости.

Технологический процесс организуется следующим образом. Катализатор на подложке помещается в реактор, который откачивается до давления 40 мбар и затем нагревается со скоростью 20°C/мин. Установлено, что такая скорость нагрева обеспечивает максимально плавный выход на рабочую температуру и отсутствие видимого переходного процесса. После выхода на необходимую температуру в реактор подается этанол, при этом давление в нем, чтобы не образовывалась сажа, не должно превышать 21 кПа. После окончания процесса печь естественным образом охлаждается до температуры ниже 404°C (T самовоспламенения этанола). После этого система откачки отключается, и происходит напуск атмосферы. При необходимости в процессе вакуумирования реактор может быть продут инертным газом через систему напуска атмосферы. После ряда технологических циклов на керамической теплоизоляции может накапливаться сажа, для устранения которой необходимо проведение пятиминутного отжига в воздушной атмосфере при 1000°C.

Для тестирования возможности роста углеродных нанотрубок используется специальный золь-гель катализатор [3]. Гель наносится на корундовую подложку. После нанесения катализатора подложка помещается в реактор, где проводится каталитический пиролиз этанола при 600°C в течение 15 минут. В результате получается черное покрытие, имеющее дендритную структуру (рис. 3а).

Полученный композит преимущественно состоит из углеродных нанотрубок со средним диаметром 10-50 нм, (рис. 3б). Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе находится в пределах 550-700°C.



Рис.3. Углеродный композит, полученный на установке каталитического пиролиза

Установка позволяет также выращивать углеродные нанотрубки с помощью специального трехслойного катализатора на основе никеля [3] в плоскости, параллельной поверхности подложки (рис. 4) между контактами.

Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на пленочном катализаторе находится в пределах 600-750°C. Углеродные нанотрубки имеют характерный диаметр 2-60 нм (рис. 3б).

Парогазовая смесь может доставляться в реактор методом барботажной дозации [4], что позволяет расходовать ее более экономно, избавиться от появления конденсата в системе подачи смеси и более точно контролировать процесс

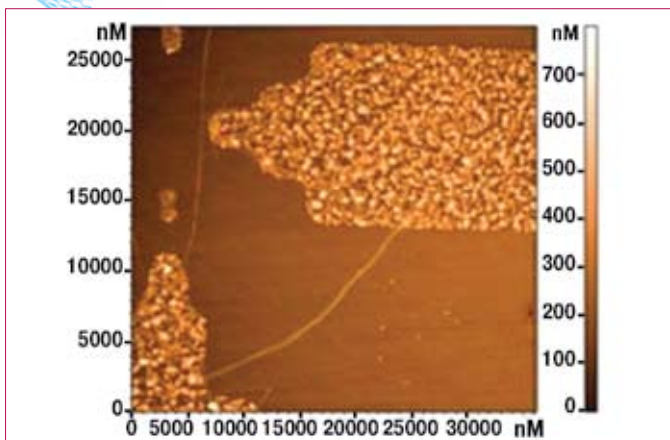


Рис.4. Атомно-силовое изображение углеродных нанотрубок, выращенных на пленочном катализаторе

пиролиза. При таком способе углеродные нанотрубки растут только на золь-гель катализаторе, поскольку частицам катализатора нужно меньше углерода для насыщения.

Температурный диапазон получения углеродных нанотрубок на золь-гель катализаторе находится в аналогичных пределах (табл.).

Зависимость толщин нанотрубок от давления и температуры

	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C
5 кПа	6-25 нм	—	10-35 нм	—	—
10 кПа	10-30 нм	5-25 нм	4-30 нм	—	—
15 кПа	6-22 нм	~10 нм	12-35 нм	2-7 нм	—

Выводы

В разработанной установке каталитического пиролиза могут выращиваться углеродные нанотрубки различного назначения:

- в виде композита (проводящая или упрочняющая присадка к различным полимерам);

- в микросистемных приложениях (колебательный элемент или проводник);
- демонстрация процесса каталитического пиролиза и роста углеродных нанотрубок.

Конструкция камеры сочетает в себе преимущества кварца (термическая инертность) и керамики (малая теплопроводность); металлический кожух предохраняет оператора от воздействия высоких температур. Диаметр используемых подложек – стандартный для микроэлектронной технологии. Установка обеспечивает оптимальную совокупность параметров по конструкционным критериям и компонентам для решения ряда исследовательских задач, а также для использования в качестве учебного оборудования. Использование установки в качестве учебного оборудования обусловлено простотой управления ею, отсутствием хрупких и бьющихся частей. В технологическом процессе не используются вредные или взрывоопасные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Углеродные нанотрубки // Успехи Физических Наук, т. 167 №9. – М.: 1997, с. 945-971.
2. Anantram M.P., Leonard F., Physics of carbon nanotube electronic devices // Reports on Progress in Physics 69. 2006, pp. 507-561.
3. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола //Химическая технология, 2007, №2, с. 58-62.
4. Комаров И.А., Симунин М.М. АСМ-исследования углеродных нанотрубок, полученных на установке каталитического пиролиза этанола с подсистемой барботажной дозации //Микроэлектроника и информатика. Тезисы докладов. – МИЭТ, 2007, с. 11.