



ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА

*И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Н.П. Запороцкова, А.А. Крутойров,
Е.В. Прокофьева, М.М. Симуни*

Известны несколько основных способов получения углеродных нанотрубок: метод лазерной абляции графита, дуговой метод, химические газовые методы осаждения на катализаторах и т. д. Оборудование, на котором реализуются эти методы роста нанотрубок, достаточно сложное, дорогостоящее и в основном импортное. Однако и российские ученые и производители заняли определенную нишу в этой области. Наиболее активные исследования новых способов получения углеродных нанотрубок ведутся в научно-производственных объединениях г. Зеленограда. Так, в объединении «NanoDevice» была разработана и создана достаточно эффективная и относительно недорогая (по сравнению с аналогами известных японских фирм-производителей, например, «Interactive Corporation», «JEOL») установка синтеза углеродных нанотрубок «CVDomna» методом каталитического пиролиза.

Установка «CVDomna» предназначена для получения различных видов углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, графитовой сажи и т. п.) методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси на подложках и сложных структурах [1]. Вид установки представлен на рисунке 1. Установка состоит из реакторной печи (реактора), электронного блока, вакуумного насоса и системы подачи углеродсодержащей парогазовой смеси (ПГС). В установке реализована возможность контроля температуры обратной связью между нагревателем и термопарой и давления ручным регулированием подачи ПГС.

Камера роста – реактор – является основным рабочим объемом и предназначена для производства в ней углеродных нанотрубок. Внутренняя часть печи состоит из керамики с малой теплопроводностью и кварцевого купола для защиты зоны реакции от ке-

рамической крошки, а внешняя стенка изготовлена из жаропрочной стали. В центре реактора находится рабочий столик, на который помещается подложка с катализатором. Для контроля температуры подложки с катализатором непосредственно у рабочего столика размещена термопара. Напуск ПГС осуществляется через натекагель в верхнем фланце реактора. Откачка реактора производится мембранным насосом, позволяющим прокачивать агрессивные газы. Нагрев производится муфельным нихромовым нагревателем. Электронный блок предназначен для программирования и контроля режимов работы данной установки: задается и контролируется температура процесса, скорость нагрева, время отжига и скорость охлаждения, а также контролируется давление в камере.

Метод каталитического пиролиза основан на том, что газообразный источник углерода разлагается на катализаторе на углерод, который адсорбируется и растворяется в катализаторе, и другие продукты реакции. Рост углеродных нанотрубок на катализаторе происходит по принципу образования зародыша углерода на поверхности капли катализатора с последующим его разрастанием и образованием наноструктуры. Нанотрубки образуются только при строго соблюдаемых параметрах. Точное воспроизведение направления роста нанотрубок и их позиционирование на нанометровом уровне может быть достигнуто только при использовании метода каталитического пиролиза, поскольку местоположение катализатора определяет местоположение нанотрубок. Возможен также точный контроль диаметра нанотрубок и скорости их роста. В зависимости от диаметра частиц катализатора параметры углеродных нанотрубок могут различаться.

С опорой на проведенную оценку принципов подбора катализаторов роста углеродных нанотрубок нами были выполнены экспериментальные исследования процесса роста с применением новых катализаторов, не входящих в перечень типовых для установки «CVDomna». Выбран следующий ряд катализаторов:

1. *Никель-хромовый катализатор*: таблетированный прессованный продукт. Катализатор восстановленный и пассивированный. Массовая доля никеля в пересчете на сухое вещество – не менее 48 %, массовая доля оксида хрома Cr_2O_3 не менее 27 %. Катализатор представляет собой оксиды никеля и хрома с добавкой графита, спрессованные в таблетки. Катализатор пирофорен и поэтому его выпускают в пассивированном виде, то есть активная его поверхность покрыта пленкой окислов никеля. При попадании на катализатор горячих газов в атмосфере воздуха последний загорается.

2. *Гидроокись церия*: материал был получен добавлением в навеску хлорида церия насыщенного раствора аммиака в воде.

3. *Цеолит, напитанный хлоридом церия*: цеолит прокаливался в вакууме при тем-

пературе 600 °С в течение 3 часов, затем помещался в раствор хлорида церия в этаноле. После суточной выдержки в растворе катализатор отмывался в 2-пропанол.

4. *Пористый оксид алюминия, напитанный дихлоридом гексааммоний-никеля*: пористый оксид алюминия прокаливался в вакууме при температуре 600 °С в течение 3 часов, затем помещается в раствор дихлорида гексааммоний-никеля в этаноле. После суточной выдержки в растворе катализатор отмывался в 2-пропанол.

5. *Алюминий-кобальт-молибден*: комплексный катализатор, представляющий собой пористый продукт, совмещающий в равных долях навески молибдена, кобальта и хрома. Прокаливание проводилось в вакууме при температуре 600 °С в течение 2 часов.

6. *Уксуснокислый неодим*: катализатор использовался в виде навески порошка данного элемента.

Катализаторы 2, 5 и 6 проходили стандартный технологический процесс в установке «CVDomna» при давлении парогазовой смеси 17 кПа. Катализаторы 1, 3 и 4 проходили стандартный технологический процесс при давлении ПГС 20 кПа.

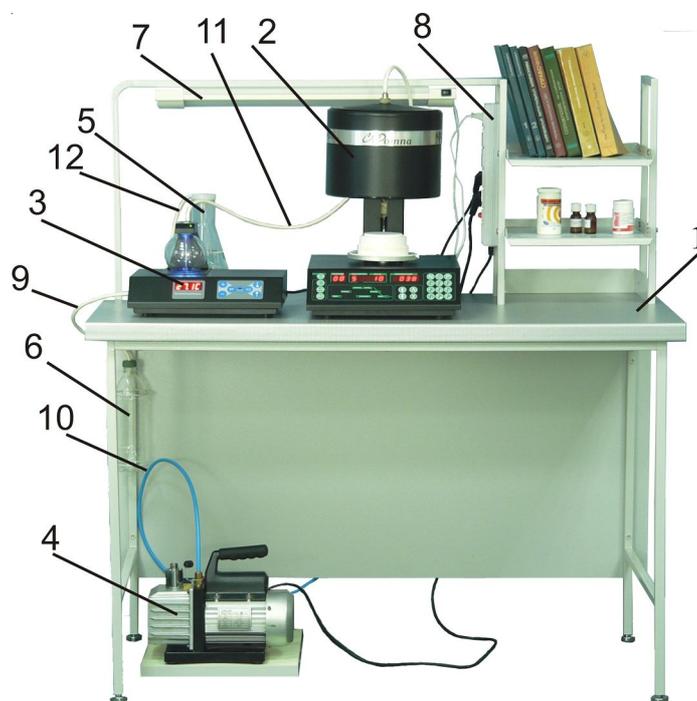


Рис. 1. Общий вид установки «CVDomna»:

- 1 – стол; 2 – реакторная печь; 3 – испарительная ячейка; 4 – вакуумный насос; 5 – заправочная емкость; 6 – емкость для слива спирта; 7 – светильник; 8 – сетевой фильтр-удлинитель; 9 – шланг для слива спирта; 10 – вакуумный шланг; 11 – шланг подачи парогазовой смеси; 12 – шланг для заправки спирта

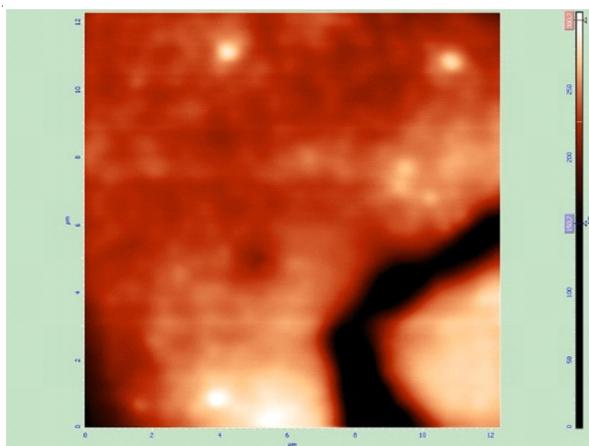
В результате проведенных экспериментов на катализаторе 1 (никель-хром) был получен большой объем нанотрубок. Катализатор 2 (гидроокись церия), по-видимому, не активировался из-за недостатка восстановителя в реакционной среде. Катализаторы 3 (цеолит, напаянный хлоридом церия), 4 (пористый оксид алюминия, напаянный дихлоридом гексааммоний-никеля) и 5 (алюминий-кобальт-молибден) проявили себя аналогично эталонному цеолитовому, на что указывает произошедший рост в пористых матрицах. Катализатор 6 (уксуснокислый неодим) не привел к росту углеродных нанотрубок, что, скорее всего, обусловлено низким пределом растворимости в нем углерода.

Визуализация углеродных нанотрубок была выполнена с использованием атомно-силового микроскопа «SolverPro». На рисунках 3 и 4 приведены топографические изображения тубуленов, полученных на наиболее активных катализаторах их роста. Кроме того, представлены сечения отдельных нанотрубок или их композитов.

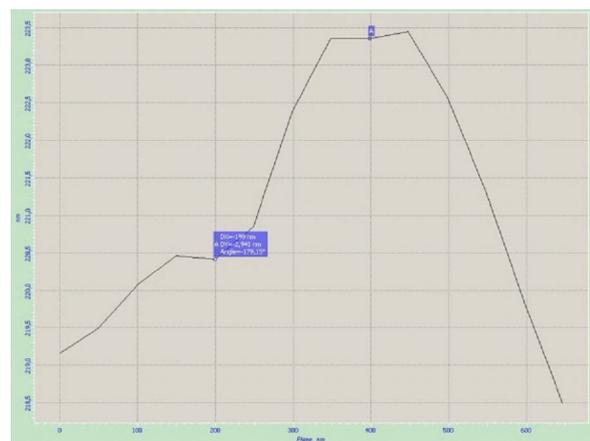
На рисунке 3 представлены топология и сечение нанотубулярных металлофазных интеркалированных композитов с частицами алюминия, молибдена и кобальта на основе углеродных нанотрубок. Несмотря на малый выход углеродсодержащего продукта, получаемые нанотрубные

композиты обладают весьма примечательным свойством: их диаметр самый малый из всех полученных с применением остальных катализаторов и составляет 2,94 нм.

Наиболее интересные и важные результаты получены при анализе нанотубулярных композитов, выращенных при использовании активного никель-хромового катализатора. Для интеркалированного композита, содержащего в полости углеродной нанотрубки частицы никеля и хрома, были выполнены исследования по визуализации при различных концентрациях углеродсодержащего материала (рис. 4). На рисунке 4, *а*, представлено 3D-изображение полученных нанокompозитов, на которых четко выделяются протяженные тубулярные образования. На рисунке 4, *б*, – топология выбранного в качестве примера образца, на рисунке 4, *в*, – сечение этого объекта. Анализ сечений обнаружил, что диаметры полученных нанотубулярных металлофазных композитов с внедренными в полость частицами никеля и хрома различны и изменяются в широких пределах: от 6 до 100 нм. Очевидно, подобный разброс обусловлен размерами внедряющихся частиц. Таким образом, подбирая диаметры частиц никеля или хрома, можно прогнозируемо получать металлофазные нанотубулярные композиты заданного диаметра.



а



б

Рис. 3. Топология (*а*) и сечение (*б*) углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора алюминий-кобальт-молибден

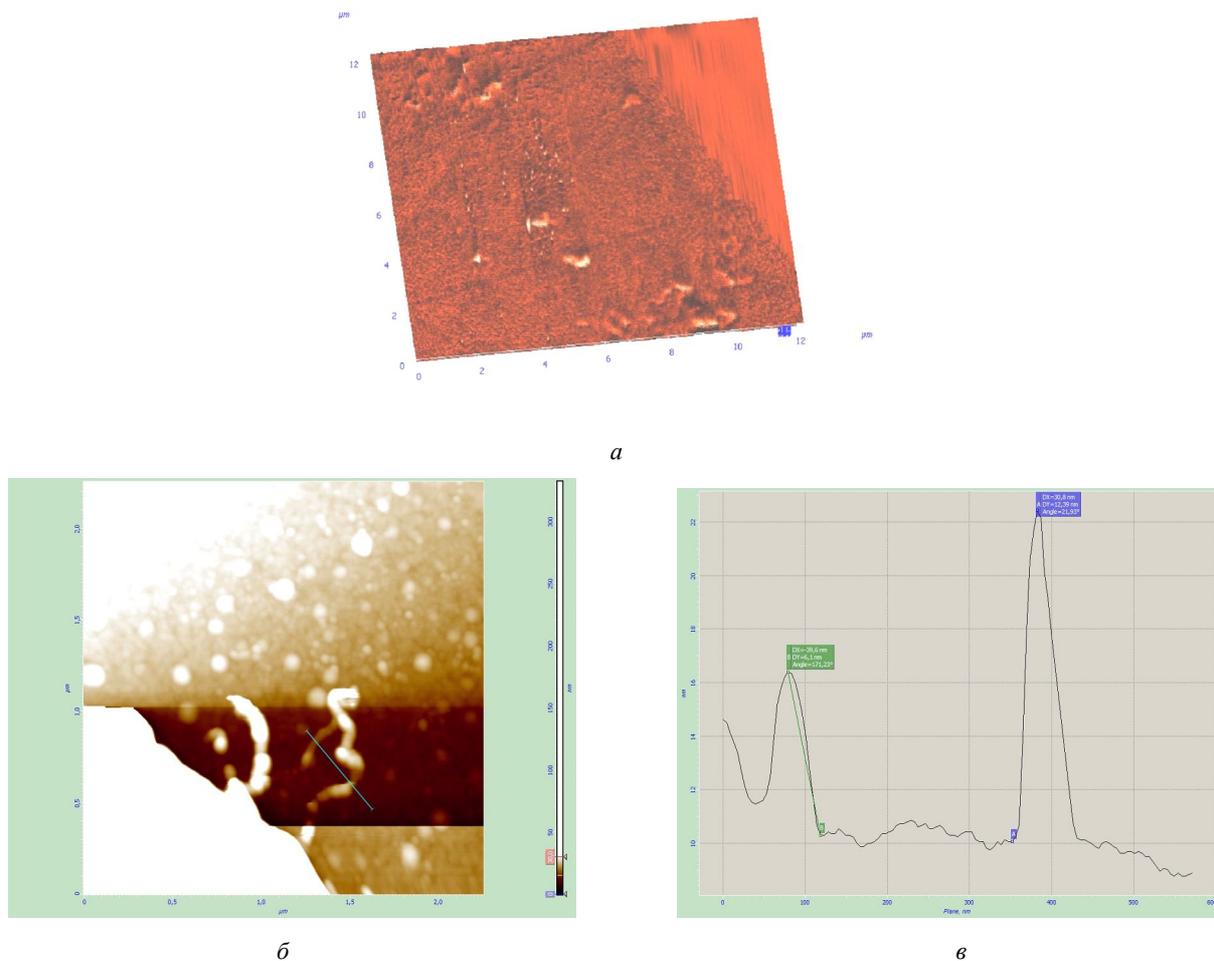


Рис. 4. Визуализация углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора никель-хром:
а – объемное изображение наноконпозитов; *б* – топология; *в* – сечение

В целом освоенная технология продемонстрировала гибкость в области подбора катализаторов. Из шести предложенных катализаторов только два не дали ожидаемого результата. Выработанные принципы выбора катализатора позволяют и в дальнейшем эффективно осваивать существующие катализаторы и разрабатывать новые. Использование металлических частиц в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок приводит к получению тубуленов, в полость которых внедрены данные частицы, то есть к получению металлофазных интеркалированных композитов на

основе углеродных нанотрубок. Подбор катализатора и размеров его частиц позволяет прогнозируемо получать нанотрубные композиты заданного диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобринецкий, И. И. Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола / И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин, М. М. Симунин // Химическая технология. – 2007. – № 2. – С. 58–62.