

05;12

## Реактор с активированным водородом для синтеза углеродных нанотрубок

© Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т.В. Власова, В.И. Конов, Г.А. Крикунов, А.А. Климанов

Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: lesa@nsc.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2006 г.)

Предложена и реализована экспериментально схема реактора для синтеза углеродных наноструктур с использованием водорода, активированного диффузией через раскаленную металлическую перегородку. Приведены некоторые результаты по синтезу многослойных углеродных нанотрубок и наностержней в описанном реакторе.

PACS: 81.07.-b

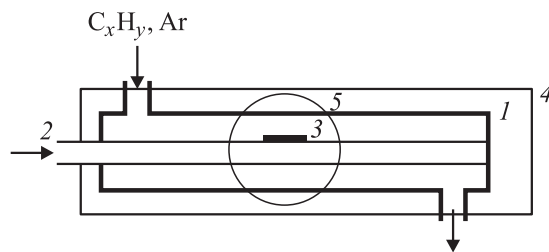
Известно, что структура углеродных нанотрубок (УНТ), образующихся в процессах пиролиза (или, иначе, осаждения вещества из газообразной фазы посредством термохимического разложения), существенно зависит от всех многообразных параметров процесса — давления, температуры, скорости потока, состава буферного газа, источника углерода, а также структуры и параметров используемых катализаторов и т.д. Необходимость исследования роли водорода связана с тем, что он является одним из конечных продуктов пиролиза при синтезе УНТ из углеводородов и всегда присутствует в реакторе. Кроме того, водород часто дополнительно вводят в реактор в качестве примеси к буферному газу, иногда используют на разных этапах синтеза для отжига и активизации каталитических частиц, а также непосредственно применяют в качестве буферного газа [1].

Несмотря на различные точки зрения и активное обсуждение в литературе влияния водорода на конечные продукты синтеза УНТ, его роль в данном процессе нельзя считать окончательно установленной. С одной стороны, во многих работах утверждается, что использование водорода позволяет сократить выделение аморфного углерода в процессе роста УНТ, уменьшая тем самым засорение продуктов синтеза. В частности, добавление водорода способствует также активации синтеза за счет восстановления водородом окислов и гидрирования отложений аморфного углерода на каталитических частицах [2]. С другой стороны, в некоторых работах предполагается, то добавление в реактор водорода может ограничивать рост однослойных нанотрубок, например за счет насыщения свободных валентностей углерода, что способствует росту „открытых“ образований типа углеродных волокон, фрагментов графитовых плоскостей [3], или за счет замедления процесса синтеза приводит к росту более крупномасштабных структур [4]. Если в первом случае водород непосредственно взаимодействует с атомами углерода, образуя нанотрубку, то во втором влияние водорода проявляется косвенно, за счет эффективного увеличения размеров металлических наночастиц катализатора.

Особое значение использование водорода приобретает в связи с известной проблемой водородной энергетики — компактным хранением водорода для использования в топливных элементах. Углеродные наноструктуры и, в частности, нанотрубки рассматриваются как перспективный материал для решения данной задачи [5]. Здесь одной из нерешенных до конца проблем является проблема максимального „наполнения“ трубок водородом, который, в частности, связан с характером адсорбции водорода углеродными нанотрубками. В большинстве случаев предполагается, что такая адсорбция не сопровождается образованием прочных химических связей, т.е. речь идет о физичесорбции. Однако в некоторых случаях сообщается о хемисорбции. Так, при отжиге в атмосфере атомарного водорода при температуре 1500°С однослойные УНТ могут слипаться друг с другом, образуя нанотрубки с удвоенным, а иногда утроенным диаметром [6]. Этот эффект свидетельствует о химическом (а не физическом) характере взаимодействия атомарного водорода с атомами углерода, способствующем разрыву сильных C—C-связей в нанотрубке. Соответствующие теоретические оценки для кресельных нанотрубок (6,6) приведены в [7].

Таким образом, влияние водорода на синтез УНТ может быть весьма многообразным. Учитывая это, можно ожидать, что целесообразность использования водорода при получении УНТ существенно зависит как от способа введения водорода в реактор, так и от других параметров синтеза. Исследование этого вопроса представляет несомненный интерес, особенно когда речь идет об активированном атомарном водороде.

В данной работе предлагается схема синтеза углеродных наноструктур, основанная на уникальной возможности водорода легко проходить сквозь разогретую металлическую стенку с переходом в атомарное состояние и далее проникать в пиролитический реактор из области повышенного давления (водорода) в область пониженного. В таком реакторе изменение концентрации водорода в широком диапазоне достигается за счет изменения температуры перегородки и/или вариацией перепада



**Рис. 1.** Схема реактора для пиролитического осаждения углерода из газовой фазы.

давления. При этом концентрация водорода становится „независимым“ параметром процесса пиролиза, поскольку при подаче или откачке водорода через перегородку остальные параметры синтеза углеродных наноструктур и концентрации других реагентов остаются неизменными. Это позволяет „в чистом виде“ исследовать влияние водорода на рост углеродных наноструктур в различных условиях, варьируя источники углерода, буферные газы и катализаторы, а также температурные и другие параметры.

Схема используемого нами реактора для пиролитического синтеза УНТ показана на рис. 1. В кварцевую трубку 1 вставлена резистивно разогреваемая тонкостенная никелевая трубка 2, внутри которой под избыточным давлением подается водород. В трубку 1 подается смесь источника углерода — углеводорода  $C_xH_y$  с буферным газом (Ar), причем скорость потока и давление могут регулироваться. Подложки для роста УНТ 3 закреплялись на поверхности трубки 2. В разных сериях экспериментов на подложки 3 наносились прекурсоры различных катализаторов. Вся система была помещена в охлаждаемый металлический кожух 4 с круглым окном 5 для наблюдения за никелевой трубкой и подложкой. Трубка 2 в процессе экспериментов нагревается до  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  (температуру трубки можно регулировать посредством изменения протекающего по ней тока) и служит для подачи (откачки) водорода, который просачивается через раскаленную стенку трубки. Тепло, выделяемое никелевой трубкой, можно использовать для нагрева подложек, углеводорода и буферного газа. Температура трубки и поверхностей подложки контролируется через окно 5 с помощью оптического пирометра. Отметим, что в отличие от обычной схемы газохимического осаждения в описываемых экспериментах внешний стальной кожух реактора охлаждается водой, так что реактор имеет „холодные“ стенки, а температура трубки 2 определяется нагревом внутренней никелевой трубки.

Как и в обычном реакторе для химического осаждения паров в горячей камере, в данном реакторе можно реализовать и исследовать различные схемы синтеза углеродных наноструктур, варьируя состав, давление и скорость натекания входящих газов, а также материалы подложки, катализаторы и температурные режимы. При этом можно как использовать нанесенные на подложку катализаторы, так и подавать прекурсоры катализаторов в смеси с углеводородом в газовой фазе. При

использовании подложки синтез углеродных структур происходит, как правило, на поверхности, обращенной к никелевой трубке и в непосредственной близости от нее. В таких экспериментах трубка играет роль нагревателя подложки и одновременно служит источником активированного водорода, который способен мигрировать с разогретой стенки трубки на подложку синтезируемые на ней углеродные структуры.

Активированный водород рассматривался также в недавно опубликованных работах [8,9], где исследовалось влияние так называемого спилловер-эффекта<sup>1</sup> на заполнение водородом готовых нанотрубок. В отличие от этого, в нашем случае появляется возможность исследования как процесса синтеза УНТ, так и процесса заполнения их водородом непосредственно в процессе роста.

Важно отметить, что никелевая трубка 1 может служить как для подачи водорода за счет создания в ней избыточного давления, так и для откачки водорода в случае создания в ней вакуума. При этом мы имеем дело с обратным эффектом, когда водород, выделяющийся в качестве одного из продуктов синтеза, удаляется из реакционной зоны, сдвигая тем самым динамическое равновесие реакции пиролиза в сторону осаждения углерода.

Приведем некоторые результаты, демонстрирующие возможности данного реактора. В качестве источника углерода в описываемой серии экспериментов использовался ацетилен, причем синтез проводился как непосредственно на поверхности никелевой трубки, так и на разнообразных вариантах подложек с нанесенными на них прекурсорами катализаторов, которые закреплялись на поверхности трубки. В качестве материалов подложек использовались чистый поликристаллический углерод, пластины кварцевого стекла, пластины сапфира, а также фрагменты пластин кремния, а в качестве прекурсоров катализаторов — ацетат кобальта и ферроцен.

Как показал анализ продуктов реакции, при синтезе с температурой нагрева трубки в диапазоне  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$  наиболее легко образовывались нанотрубки с диаметром примерно  $50\text{--}200\text{ nm}$  и длиной порядка десятков микрон. Такие волокна имеют вид искривленных стержней без признаков полой сердцевины, что отчетливо видно на снимках, полученных на просвечивающем электронном микроскопе. Образование таких волокон не требовало применения специальных катализаторов и подложек, поскольку они синтезировались непосредственно на никелевой трубке. При этом продукты синтеза в некоторых случаях содержали также незначительное количество многослойных нанотрубок с диаметром порядка  $50\text{--}100\text{ nm}$  и длиной в несколько микрон.

Оптимизация условий синтеза для роста УНТ представляет достаточно сложную задачу, решение которой позволяет довести количество синтезируемых много-

<sup>1</sup> Напомним, что в общем случае спилловер-эффектом называют перетекание активированного на металле водорода к инертному носителю [10].

слоистых нанотрубок до 50–70%. Приведем в качестве примера один из наиболее удачных вариантов синтеза.

В качестве подложки использовалась пластина кварцевого стекла с нанесенными на нее несколькими каплями 0.4% раствора ацетата кобальта в воде. После просушки на воздухе пластина помещалась в печь, где отжигалась на воздухе в течение 10 min при температуре 400°C. Затем она закреплялась на наружной поверхности трубки, которая разогревалась до 700°C в атмосфере аргона. После этого внутрь никелевой трубки подавался водород под давлением 4 atm, который просачивался через раскаленную поверхность трубки. При этом давление водорода внутри кварцевой трубки росло со скоростью около 0.01 atm/min. Прекурсор катализатора был нанесен на поверхность, примыкающую к никелевой трубке, что позволяло выходящему из нее водороду непосредственно попадать на поверхность катализатора. После отжига в атмосфере аргона и водорода в течение 10 min в кварцевую трубку подавалась смесь аргона с ацетиленом в соотношении  $Ar/C_2H_2 = 10/1$  при давлении 0.02 atm одновременно с повышением температуры никелевой трубки до 900°C. Процесс синтеза продолжался в течение 3 min, после чего газ из кварцевой трубки откачивался, а температура никелевой трубки снижалась до комнатной.

Полученные на внутренней (т.е. обращенной к никелевой трубке) стороне подложки образцы депозитов исследовались с помощью комбинационного рассеяния, а также на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах. Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния не выявили наличия однослойных нанотрубок, однако и не позволили сделать однозначного заключения о наличии или отсутствии в образцах многослойных углеродных нанотрубок. Разрешение имеющегося у нас в наличии сканирующего электронного микроскопа также оказалось недостаточным для однозначной характеристики наноструктур, так как достаточно лишь для выявления крупномасштабных характеристик: отчетливо видны лишь нановолокна с диаметром порядка 50 nm и больше, их более тонкая структура не определяется. Однако использование просвечивающего электронного микроскопа позволило однозначно установить наличие многослойных углеродных нанотрубок (рис. 2).

Приведенный на рис. 2 образец, синтезированный на поверхности подложки, обращенной к никелевой трубке, представляет собой скопление перепутанных стержней и трубок. Стержни сильно скручены и изогнуты. Среди трубок встречаются как изогнутые, так и прямые, длинные и ровные. Прямые трубки имеют длину до 10  $\mu m$  и более, их диаметр от 9 до 100 nm. Трубки диаметром 9 nm составляют не более 1% от общего количества, а основная масса наблюдаемых УНТ имеет диаметр от 30 до 60 nm.

Подобно описанному примеру (рис. 2), в оптимальных условиях синтеза на подложках со следами ацетата кобальта в продуктах пиролиза содержалось от 50 до 70%

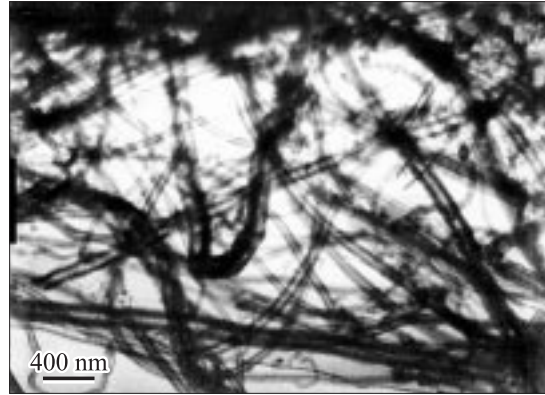


Рис. 2. Фотография образца с углеродными нанотрубками, полученная на просвечивающем электронном микроскопе.

многослойных нанотрубок. В случае отклонения от оптимальных условий в продуктах пиролиза повышалось содержание нановолокон и аморфного углерода, а при более низких температурах — возникали более толстые волокна, сильно загрязненные островками аморфного углерода и частицами сажи.

Таким образом, для рассматриваемого пиролизного реактора отработана методика и определены параметры, позволяющие воспроизводимо и стабильно синтезировать многослойные нанотрубки с относительно высоким объемным выходом. Можно ожидать, что подбором катализаторов с металлическими частицами нанометровых размеров и изменением состава и режимов подачи газовой фазы в ближайшей перспективе можно будет существенно повысить выход и однослойных нанотрубок, а также исследовать влияние водорода на параметры роста УНТ и, в частности, возможность непосредственного заполнения растущих трубок водородом с использованием спилловер-эффекта.

Авторы выражают благодарность С.В. Терехову за проведение большого цикла измерений спектров комбинационного рассеяния.

## Список литературы

- [1] Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 401–438.
- [2] Ivanov V., Nagy J.B., Lambin P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 223. P. 329–335.
- [3] Nolar P.E., Schabel M.J., Lynch D.C., Cutler A.H. // Carbon. 1995. Vol. 33. P. 79–85.
- [4] Resasco D.E., Herrera J.E., Balzano L. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. Vol. 4. P. 1–10.
- [5] Liu C., Cheng H.-M. // J. Phys. 2005. Vol. D38. P. R231–R252.
- [6] Nikolaev P., Thess A., Rinzler A.G. et al. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 266. P. 422–426.
- [7] Scudder G.H., Lu G., Kioussis N. // Phys. Rev. 2003. Vol. B68. P. 205–416.
- [8] Zacharia R., Kim K.Y., Kibria A.K.M.F. et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 412. P. 369–375.
- [9] Lueking A.D., Yang R.T. // Appl. Catalysis. 2004. Vol. A265. P. 259–268.
- [10] Розанов В.В., Крылов О.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 117–130.