

06;12

Каталитический синтез углеродных трубчатых нановолокон при распространении волны бескислородного горения ацетилена

© Л.А. Апресян, Д.В. Власов, В.И. Конов, В.И. Крыштов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
E-mail: lesa@nsc.gpi.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2009 г.

Предложен и реализован экспериментально новый метод пиролизного синтеза углеродных наноструктур, протекающий в процессе распространения волны бескислородного горения ацетилена в присутствии паров катализатора (ферроцена). В указанных условиях образуются длинные ($> 10 \mu\text{m}$) углеродные трубчатые нановолокна с внешним диаметром от 10 до 60 nm и толщиной стенок до 5 nm. Описанный метод получения наноструктур характеризуется высокой скоростью синтеза и низкими энергозатратами, что создает, в частности, новые перспективы для поиска энергоэффективных каталитических методов синтеза углеродных нанотрубок.

PACS: 61.46.Fg

Известно, что основным продуктом, образующимся в процессе реакции экзотермического бескислородного разложения ацетилена, является углеродный пористый депозит (называемый иногда углеродным аэрогелем), состоящий главным образом из сферических сажевых частиц с размерами от 1 до 200 nm [1]. Такая реакция является самоподдерживающейся с выделением значительного количества тепла (54.2 kcal/mol) и может иметь характер как волны дефлаграционного (относительно медленного) горения, так и детонационной волны, которая может распространяться со сверхзвуковой скоростью. При этом в зависимости от условий горения могут развиваться высокие температуры, достигающие 1500 и даже 3000°C [1]. Эти величины превышают характерные значения температур при проведении низкотемпературного CVC-синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и достигают значений высокотемпературного синтеза (типа дуговых или лазерных методов синтеза УНТ [2]).

В данной работе реализован новый режим пиролизного синтеза, связанный с распространением волны бескислородного горения ацетилена (БГА). В экспериментах использовалась модифицированная конструкция описанного ранее реактора с активированным водородом [3,4]. В реакционный объем после предварительной откачки воздуха подавался ацетилен под давлением порядка 10^5 Pa. На нагревательном элементе реактора создавался тепловой импульс длительностью 1.5 с, причем температура нагрева контролировалась с помощью термопары и достигала 600°C . Это приводило к возбуждению волны БГА, которая в определенных условиях наблюдалась вблизи поверхности нагревательного элемента, причем депозит осаждался как на этой поверхности, так и непосредственно в объеме реактора. В диапазоне параметров, соответствующих различным режимам самоподдерживающегося бескислородного разложения ацетилена (в том числе и объемном взрыве), образовывался пористый депозит, состоящий из слабослипающихся между собой сажевых частиц округлой формы с широким спектром размеров от 10 до 300 nm. Исследования депозита осуществлялись на сканирующем и просвечивающем электронном микроскопе. При этом каких-либо воспроизводимых углеродных нановолоконных структур в заметных концентрациях не было обнаружено.

Структура депозита существенно изменилась при введении в реактор источника паров ферроцена в качестве прекурсора катализатора. Поскольку стенки реакционного объема реактора [3,4] давали приблизительно комнатную температуру, пары ферроцена подавались в зону БГА непосредственно перед ее возбуждением тепловым импульсом. Для этого сухой кристаллический ферроцен помещался в дополнительную емкость, расположенную вблизи зоны БГА, и нагревался до температуры, превышающей температуру кипения. В результате процесса сублимации ферроцена в зону БГА инжестировалось порядка 0.1 g ферроцена. Дальнейший разогрев реакционной смеси с образованием из паров ферроцена каталитических частиц железа (температура разложения 470°C) связан с последующим резким подъемом температуры на фронте волны БГА. Как показал анализ результатов экспериментов, квазисферические наночастицы железа, образующиеся в зоне БГА, имели размеры от единиц до десятков нанометров. Аморфная пористая структура депозита при добавлении в реактор катализатора существенно изменялась непосредственно вблизи источника паров ферроцена, причем в этой зоне реактора углеродные нановолоконные структуры можно было обнаружить даже с помощью оптического микроскопа. При дальнейшем

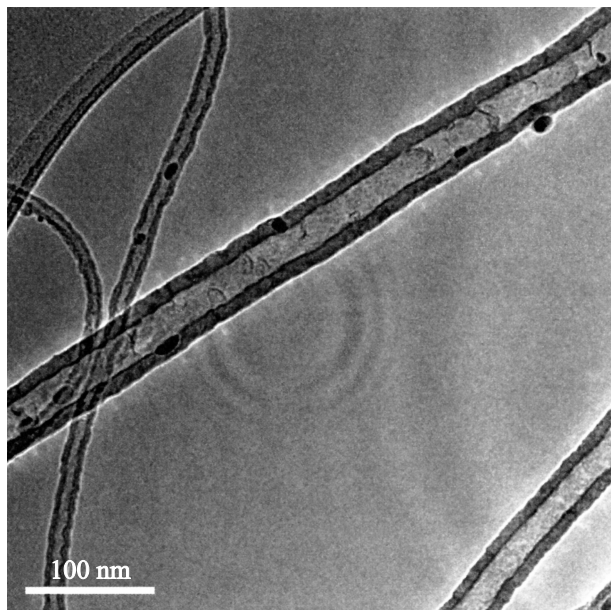


Рис. 1. Фотография внешнего вида трубчатых нановолокон, полученная на просвечивающем электронном микроскопе.

исследовании на сканирующем микроскопе было установлено, что длина синтезированных в зоне БГА нановолокон превышает десятки микрон.

Фотографии внутренней структуры волокон, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, приведены на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, волокна имели форму трубок с относительно толстыми стенками и широкий спектр диаметров, начиная от 10 nm и более. На рисунках отчетливо видны наночастицы железа, игравшие в соответствии с результатами проведенных экспериментов ключевую роль в формировании наблюдаемых трубчатых нановолокон. Наблюдались также более тонкие (< 10 nm) волоконные трубчатые структуры, которые по параметрам близки к многостенным нанотрубкам, однако концентрация таких объектов в депозите была невелика.

Детальная структура трубчатого волокна диаметром около 30 nm показана на рис. 2. Отчетливо видно, что стенки такого нановолокна

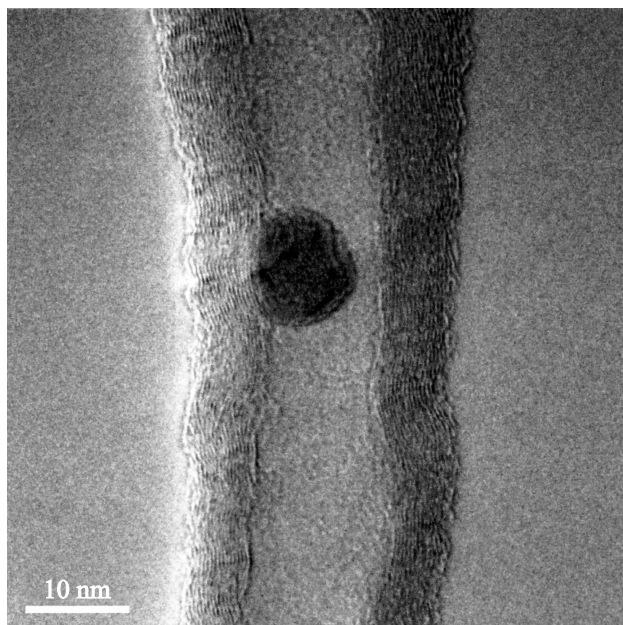


Рис. 2. Внутренняя структура одиночного нановолокна с вкрапленной частицей катализатора.

состоят из десятков графитовых монослоев с большим количеством дефектов типа изгибов и обрывов. Такие стенки образуются из концентрических слоев с довольно нерегулярной структурой и слабо выраженной кристаллическостью. Чтобы отличать такие структуры от классических многостенных УНТ, которые синтезировались в описываемом реакторе ранее в процессе „медленного“ пиролиза [3,4], мы будем называть полученные структуры трубчатыми нановолокнами. На стенке внутри канала рис. 2 видна каталитическая наночастица железа (диаметр порядка 10 nm), образующегося при разложении ферроцена в зоне БГА. В то же время практически во всех волоконных объектах отчетливо видно наличие полого канала, причем толщина стенок составляет от 1/4 до 1/3 диаметра. Каналы трубчатых нановолокон содержат одну или несколько частиц катализатора округлой формы.

Специфика описываемых экспериментов связана с относительно коротким временем синтеза, а также с характерными наблюдаемыми размерами каталитических частиц, которые, как правило, не совпадают с поперечными размерами нановолокон. Поэтому наиболее распространенный механизм синтеза типа перехода пар–жидкость–твердое тело [5] в описываемых экспериментах представляется маловероятным. В то же время экспериментально установлено, что образование трубчатых нановолокон связано с присутствием катализатора. Это предполагает необходимость дальнейшего исследования механизмов формирования таких нанотрубчатых волокон в присутствии катализаторов в описанных выше процессах при распространении волны БГА.

Таким образом, в данной работе экспериментально показано, что введение в реактор прекурсора металлического катализатора при импульсном возбуждении процесса быстрого экзотермического разложения ацетилена приводит к возникновению многослойных трубчатых нановолокон. Можно ожидать, что усовершенствование этой методики позволит получать более совершенные и разнообразные структуры УНТ. Перспективность исследованного выше режима реактора связана с существенным сокращением времени синтеза и, следовательно, с повышением производительности реактора, а также с малыми энергетическими затратами, необходимыми для инициирования волны БГА.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Н.А. Киселеву за анализ образцов продуктов синтеза на просвечивающем электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке гранта 07-02-00568-а Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] *Иванов Б.А.* Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.
- [2] *Елецкий А.В.* // УФН. 2002. Т. 172. С. 401–438.
- [3] *Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Крикунов Г.А., Климанов А.А.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 9. С. 140–142.
- [4] *Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Климанов А.А., Терехов С.В.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 92–97.
- [5] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.