

06;12

## Экспериментальное исследование влияния процесса гидрирования на синтез углеродных наноструктур в реакторе с активированным водородом

© Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т.В. Власова, А.А. Климанов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: lesa@nsc.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 6 декабря 2006 г. В окончательной редакции 29 мая 2008 г.)

В реакторе с водородом, активированным диффузией через нагретую металлическую стенку, исследована роль обратного пиролиза углерода при гидрировании неструктурированной сажи и росте нанотрубок. При неоднородном нагреве стенки в области высокой температуры аморфный неструктурированный углеродный депозит „поднимается“ в ходе реакции гидрирования активированным водородом и вновь осаждается при попадании на нагретую каталитическую поверхность, самоорганизуясь в результате прямого пиролиза в более упорядоченные нановолокна и нанотрубки. Показано, что указанный эффект может быть использован для повышения концентрации углеродных нанотрубок, растущих на каталитических частицах в слое депозита.

PACS: 61.46.Fg

Многообразие процессов взаимодействия углеродных наноструктур с водородом привлекает повышенное внимание как в связи с проблемами водородной энергетики [1], так и в силу широкого использования водорода при синтезе самых разнообразных углеродных структур, начиная от алмазоподобных пленок [2] и заканчивая углеродными нанотрубками (УНТ) [3]. Последнее относится, в частности, к методу химического осаждения из газовой фазы (CVD-синтез), который в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных способов синтеза УНТ. Несмотря на то что молекулярный, и в особенности атомарный, водород более активно реагирует с  $sp^2$ , нежели с  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода, и тем самым способствует осаждению депозита с  $sp^3$ -гибридизацией (впервые этот факт отмечался, по-видимому, в [4]), известно, что небольшие количества водорода, меняя кинетику процессов синтеза, могут способствовать росту УНТ. Поэтому при синтезе УНТ химическим осаждением из газовой фазы водород часто специально добавляют в качестве примеси к инертному носителю.

Ранее в [5,6] был предложен реактор, позволяющий исследовать влияние атомарного водорода, возникающего в процессе его диффузии через нагретую металлическую стенку (ДМС-водорода), на процессы химического осаждения УНТ из углеводородных соединений. В описываемом реакторе [5,6] водород пропускаться через резистивно нагретую стенку никелевой трубки, которая одновременно использовалась как подложка для депозита. В отличие от обычных методов химического осаждения в указанном реакторе имеется дополнительная возможность управления концентрацией водорода в активной зоне реактора в атмосфере углеводородного прекурсора за счет накачки или откачки водорода через раскаленную стенку. Более того, водород, который

продиффундировал сквозь металлическую стенку, в атомарном виде попадает непосредственно в углеродный депозит и активно взаимодействует с ним, образуя летучие углеводородные соединения. Тем самым удается сдвигать равновесное состояние пиролиза в реакторе в том или ином направлении. В отличие от реактора с ДМС-водородом, описанного ранее в [5,6], в данной работе использовалось вертикальное, а не горизонтальное расположение трубок, причем в нижней части реактора помещалась емкость, позволяющая собирать осыпающийся с никелевой трубки депозит без разборки реактора. Это важное отличие позволяет рассматривать такой реактор, как лабораторный макет промышленной установки для непрерывного периодического процесса синтеза углеродных наноструктур.

В настоящей работе впервые показано, что процесс обратный пиролизу, может быть использован для роста углеродных нанотрубок и их очистки от сажи. Такой процесс легко реализуется с использованием реактора на ДМС-водороде, и состоит в том, что углерод, первоначально осажденный на подложку в твердой фазе, за счет взаимодействия с появляющимся на поверхности ДМС-водородом переходит в газовую фазу с образованием летучих углеводородов, но затем, сталкиваясь с разогретыми частицами катализатора, снова разлагается и может встраиваться в более устойчивые углеродные наноструктуры. В частности, при внесении в первоначально осажденный углерод каталитических частиц в определенных условиях может начаться рост углеродных нанотрубок, т.е. происходит трансформация частиц аморфного, неструктурированного углерода в УНТ в другие нанообъекты.

Наиболее распространенные „классические“ методы синтеза УНТ основаны на высокотемпературном распылении твердого углерода с помощью электрической

дуги или лазера. Известны также низкотемпературные (с температурой порядка  $1000^\circ\text{C}$  и менее) варианты синтеза углеродных наноструктур (и в частности, УНТ) из углеродных частиц и твердого углерода. Такой синтез можно рассматривать как переход из одной (обычно менее упорядоченной) аллотропной формы углерода в другую — (более упорядоченную) — форму. В литературе описаны различные варианты синтеза УНТ путем преобразования разнообразных углеродных структур, в том числе аморфных углеродных волокон [7,8], графитовой нанопудры [9,10], алмазоподобного  $sp^3$ -углерода [11], наночастиц углерода в присутствии атомарного водорода [12–15]. В данной работе рассматривается другой низкотемпературный механизм, связанный с образованием УНТ за счет взаимодействия активированного водорода с углеродным депозитом.

Рассматриваемый реактор представляет собой сложную систему с неоднородным распределением температуры по объему, которую трудно описать математически даже в отсутствие протекания химических реакций пиролиза. Однако для начального этапа синтеза, когда поверхность трубки еще свободна от депозита, можно получить простые оценки для скорости натекания ДМС-водорода, используя известные полуэмпирические формулы [16]. Выразив поток ДМС-водорода  $q(T)$  в единицах числа частиц, диффундирующих через единицу поверхности за единицу времени, получим

$$q(T) = \frac{K(T)}{k_B T_z} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}). \quad (1)$$

Здесь  $P_1$  и  $P_2$  — соответственно парциальные давления водорода внутри и вне никелевой трубки,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $z$  — толщина стенки никелевой трубки, а  $K(T)$  — коэффициент проницаемости стенки, имеющий аррениусовскую форму:

$$K(T) = K_p e^{-E/(2RT)}, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Для диффузии водорода через никель табличное значение константы проницаемости  $K_p = 1.368 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Pa}^{1/2} \text{ m} / (\text{m}^2 / \text{s})$ , а энергия активации проницаемости  $E = 1.11 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$  [16]. Экспериментальная проверка применимости этой модели по измерениям скорости натекания водорода в рабочую камеру на начальном этапе синтеза в отсутствие депозита на никелевой трубке показала хорошее соответствие с моделью (1).

Считая неоднородное распределение температуры внутри реактора стационарным, скорость изменения давления  $\dot{P}$  можно считать пропорциональной потоку  $q$ ,  $\dot{P} = cq$ , где  $c$  — постоянная. Интегрирование этого уравнения с нулевым начальным условием дает

$$F(x) \equiv 2 \left( \ln \left( \frac{1}{1 - \sqrt{x}} \right) - \sqrt{x} \right) = t, \quad (3)$$

где  $x = P_2/P_1$ , а  $t$  — время, измеряемое в единицах  $k_B T_z / (\sqrt{P_1} c K(T))$ . При этом давление водорода

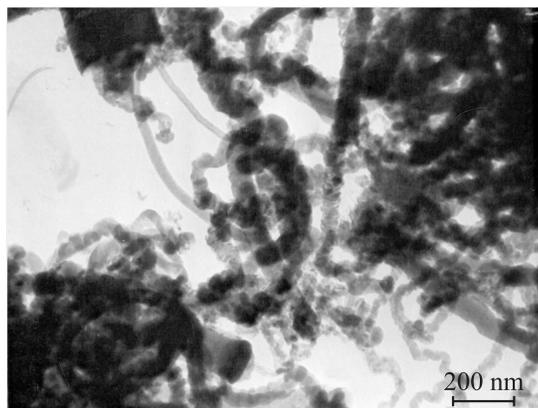
внутри никелевой трубки  $P_1$  считается постоянным, что отвечает большинству проводимых экспериментов. Решив численно трансцендентное уравнение (3) относительно  $x = P_2/P_1$ , можно найти зависимость давления внутри реактора от времени в стационарном режиме при неизменном распределении температуры внутри реактора. Из этого решения следует, что на начальном участке при  $P_2/P_1 < 0.5$  зависимость  $P_2(t)$  можно считать линейной, а скорость изменения  $P_2$  — постоянной, тогда как при  $P_2/P_1 > 0.5$  давление выходит на нелинейный режим насыщения. Описываемые ниже эксперименты проводились в стационарном линейном режиме вдали от области насыщения, когда скорость натекания ДМС-водорода можно считать постоянной.

Опишем теперь результаты некоторых экспериментов по обратному пиролизу при гидрировании твердого углерода. В первом из них, в качестве прекурсора использовался ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ , заполняющий под давлением 0.4 atm цилиндрическую реакционную камеру с охлаждаемыми стенками реактора объемом порядка  $400 \text{ cm}^3$ . Никелевая трубка реактора резистивно нагревалась до требуемой температуры. В описываемом случае температура в центре трубки поддерживалась равной  $800^\circ\text{C}$  с квазиоднородным распределением по длине и резким спадом у краев трубки (в точках ее крепления), имеющих прямой тепловой контакт с охлаждаемыми стенками камеры. Температура в центре трубки контролировалась с помощью оптического пирометра.

В результате пиролитического разложения ацетилена происходило осаждение углеродного депозита на поверхность никелевой трубки. За время порядка 3–10 минут вся трубка покрывалась квазиоднородным слоем депозита с заметными утолщениями у охлаждаемых краев трубки. Пространственная структура депозита исследовалась посредством просвечивающего электронного микроскопа. При этом депозит имел нерегулярную структуру и состоял из микроволокон, а также различных аморфных и поликристаллических частиц сажи и пиролитического углерода. Характерный вид депозита на снимке электронного микроскопа приведен на рис. 1.

При продолжении процесса прогрева никелевой трубки через 20 минут начинался процесс перераспределения депозита, первоначально малые свободные от депозита островки разрастались, и в течение часа центральная часть трубки практически полностью освобождалась от слоя депозита.

Приведенный пример можно трактовать, как наглядную демонстрацию реализации обратного пиролизу процесса гидрирования углерода. В результате плотный депозит углерода из наиболее горячей центральной части трубки, взаимодействуя с водородом в присутствии никеля, образует летучие углеводороды, которые затем повторно пиролитически осаждаются в более энергетически выгодные состояния, в рассматриваемом эксперименте — на более холодных концах трубки в виде плотного депозита.



**Рис. 1.** Структура нановолокон, образующихся при пиролизе ацетона на поверхности раскаленной никелевой трубки.

Далее была выполнена серия экспериментов, в которых осажденный на трубку слой депозита толщиной до 1 мм реагирует с водородом, подаваемым под давлением внутрь раскаленной никелевой трубки. В этом случае на внутренней поверхности трубки происходит диссоциация молекул водорода на атомарный водород, который диффундирует через стенку трубки и, выходя на ее внешнюю поверхность, начинает взаимодействовать в первую очередь с атомами углерода, непосредственно прилегающими к поверхности трубки. В случае, когда на поверхности никелевой трубки с помощью описанного выше процесса пиролиза ацетилен был осажден слой пироуглерода, этот слой крепко прилипал к поверхности никеля и требовались большие усилия, чтобы он с помощью скальпеля отделился от этой поверхности. После получасовой обработки этого слоя активированным водородом, подаваемым под давлением 4 atm внутрь трубки (при этом пространство снаружи никелевой трубки откачивалось непрерывно форвакуумным насосом), происходило разрыхление (гидрирование) ДМС-водородом примыкающего к трубке тонкого пограничного слоя депозита. В результате такого воздействия слой пироуглерода легко отделяется (отшелушивается) от поверхности трубки, обнажая чистую поверхность никеля.

Изложенные выше простые результаты наглядно иллюстрируют возможность реализации обратимого пиролиза углеводородов в реакторе с ДМС-водородом. Проведем далее результаты эксперимента по использованию процесса обратного пиролиза углеродного депозита в реакторе с подачей ДМС-водорода для синтеза углеродных нанотрубок.

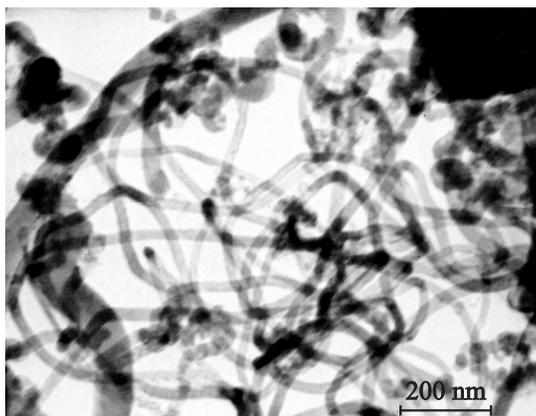
На первом этапе эксперимента на никелевую трубку осаждался углеродный депозит аналогично тому, как описано выше (подробное описание процесса осаждения депозита приведено в [5]). В результате пиролиза ацетилен на никелевой трубке в течение  $\approx 10$  min осаждался углеродный депозит, состоящий из аморфных и поликристаллических частиц и содержащий большое количество изогнутых нановолокон (микро и нанонитей).

Затем трубка с депозитом извлекалась из реактора, и поверхность депозита с помощью микропипетки пропитывалась раствором ферроцена в толуоле, после чего на втором этапе эксперимента трубка снова помещалась в реактор, а внутрь трубки подавался водород под постоянным давлением 4 atm. Объем реактора снаружи трубки откачивался до давления порядка  $10^{-5}$  atm, после чего трубка резистивно нагревалась до температуры  $900^\circ\text{C}$ . При этом ферроцен частично разлагался с образованием каталитических частиц малых размеров. В результате водород диффундировал через раскаленную стенку трубки внутрь реакционной камеры, так что давление внутри камеры начинало расти со скоростью  $3 \cdot 10^{-3}$  atm/min. Попадая на поверхность трубки, ДМС-водород взаимодействовал с твердым углеродом в процессе обратного пиролиза, образуя летучие углеводороды, которые распадались с осаждением углерода теперь уже на каталитических частицах железа. В результате в депозите происходили формирование и рост углеродных нанотрубок.

Продолжительность фазы процесса обратного пиролиза в наших экспериментах составляла два часа. По измерениям на фотографиях, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, характерные диаметры нанотрубок составляли от 20 до 100 nm, а характерная длина — порядка  $1 \mu\text{m}$ . Фотография поля зрения просвечивающего электронного микроскопа с нанотрубками из депозита, полученного в результате процесса обратного пиролиза, приведена на рис. 2. Фактически роль ДМС-водорода сводится к „свободному“ перемещению атомов углерода с примыкающей к металлической поверхности углеродного депозита на частицы катализатора. При этом если процесс длится достаточно продолжительное время, происходит преобразование слабосвязанных аллотропных форм углерода типа сажи в более жестко организованные квазикристаллические структуры типа нанотрубок (в присутствии частиц катализатора).

В описанных экспериментах использовался „внешний“ прекурсор катализатора — ферроцен, однако в процессе обратного пиролиза с ДМС-водородом в качестве катализатора может выступать и металл самой никелевой трубки, который при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$  заметно испаряется с ее поверхности. В тех же условиях, но без катализатора проведенные нами эксперименты по преобразованию аморфной фазы углерода в УНТ показали, что для эффективности такого преобразования без внешнего катализатора требуется значительно большее время. Так, для депозита, первоначально состоящего из аморфного углерода и нановолокон, среди которых практически не было нанотрубок, десятичасовая обработка ДМС-водородом в реакторе при температуре  $950^\circ\text{C}$  привела к появлению заметного числа (порядка 10%) многослойных УНТ типа показанных на рис. 2.

Таким образом, в работе приводятся результаты экспериментальных исследований механизма влияния водорода в процессе пиролитического синтеза углеродных



**Рис. 2.** Фотография нанотрубок, полученных в результате обработки углеродного депозита активированным водородом (внешние диаметры порядка 30 nm, диаметр внутреннего канала 6 nm).

наноструктур. Показано, что присущий реактору на ДМС-водороде процесс обратного пиролиза приводит к частичному удалению сажи и аморфного углерода с одновременным формированием и ростом нанотрубок на частицах катализатора. Полученные результаты предполагается использовать как для оптимизации режимов работы реактора на ДМС-водороде, так и для синтеза УНТ в других схемах пиролиза.

Работа выполнена при поддержке гранта № 07-02-00568-а Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] Штильрайн Э.Э., Мальшенко С.П., Кулешо Г.Г. Введение в водородную энергетику. М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
- [2] Diamond and Diamond-Like Film Applications. Proc. Third Int. Symp. on Diamond Films. St. Petersburg, Russia. June 16–19, 1996. 497 p.
- [3] Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 401–438.
- [4] Spitzyn B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V. // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 52. P. 219–226.
- [5] Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Крикунов Г.А., Климанов А.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. С. 140–142.
- [6] Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Климанов А.А., Терехов С.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. С. 92–97.
- [7] Ichihashi T., Fujita J.-I., Ishida M. et. al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 215 702.
- [8] Huang J.Y., Chen S., Ren Z.F. et. al. // Nano Lett. 2006. Vol. 6. P. 1699–1705.
- [9] Mendez U.O., Kharrisova O.V., Rodriguez M. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 5. P. 398–402.
- [10] Yoon D.-M., Yoon B.-J., Lee K.-H. et al. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 1339–1343.
- [11] Sarangi D., Godon C., Granier A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 397. P. 516–519.

- [12] Terranova M.L., Piccirillo S., Sessa V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 327. P. 284–290.
- [13] Terranova M.L., Sessa V., Rossi M. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 336. P. 405–409.
- [14] Botti S., Ciardi R., Terranova M.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 355. P. 395–399.
- [15] Orlandicci S., Sessa V., Terranova M.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 367. P. 109–115.
- [16] Пипко А.И., Плисовский В.Я., Королев Б.И., Кузнецов В.И. Основы вакуумной техники. М.: Энергоатомиздат, 1981. 432 с.