

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА НАНОТРУБОК В УСТАНОВКЕ С ГЕНЕРАТОРОМ ПАРОВ ФЕРРОЦЕНА

А.Г. Нестеренков, П.А. Нестеренков*

АО «КазНИИ энергетики им. академика Ш.Ч.Чокина»,

**КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы*

Исследовалось получение нанотрубок термическим разложением ферроцена, используемого в качестве источника катализатора и углерода при введении дополнительного углерода из расходоуемого графитового анода электрической дуги. Ферроцен испарялся в кольцевом генераторе и вводился вдоль периметра подложки в высокотемпературную область реактора в режиме замкнутых электродов источника питания и в режиме горения электрической дуги. Во втором случае обеспечивался оптимальный уровень температуры для технологического процесса и интенсифицировался процесс разложения лигандов C_5H_5 катализатора, что приводило к массовому получению многостенных нанотрубок в газовой фазе.

В работе [1] осуществлен рост одностенных нанотрубок диаметром менее 1,1 нм методом CVD при атмосферном давлении среды с использованием ферроцена в качестве единственного источника каталитических частиц и углеводородного сырья. Процесс проводился в кварцевой трубке с электрическим нагревателем. Газовая смесь аргона с предварительно сублимированным газообразным ферроценом температурой около $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ под избыточным давлением вводилась в высокотемпературную зону кварцевой трубки с температурой $650\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ через охлаждаемый инжектор, вдоль которого подавался горячий поток аргона расходом 150 SCCM . В работе [2] при вводе раствора ферроцена в ксилоле с температурой около $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ через капиллярную трубку в высокотемпературную область кварцевой трубки в тех же интервалах температур получались в основном многостенные нанотрубки. Разную структуру получаемых нанотрубок в цитируемых работах можно объяснить, если принять следующую гипотезу роста нанотрубок. В разбавленной инертным газом аргоном углеводородной среде при температуре $550\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ высвободившиеся из металлоорганической молекулы атомы железа коагулируют в кластеры железа, которые являются катализаторами развала лигандов C_5H_5 на атомы углерода, водород и радикалы. Кластеры железа немедленно начинают поглощать активный углерод и образовывать на поверхности карбид углерода FeC_3 . Процесс поглощения углерода лимитируется его количеством в окрестности поверхности кластера железа и температурой. При большом содержании углерода в окружающем пространстве поглощение углерода железом проходит до полного насыщения. С охлаждением жидкой частицы с поверхностным карбидом углерода идет процесс кристаллизации, и железо вытесняет из своего объема углерод в виде графена, который поверхностными силами сворачивается в короткий конус. Скорость кристаллизации определяется физическими свойствами материала катализатора, а также диаметром наночастицы и теплообменом с окружающей средой. Количество выделяющегося углерода и размер графена зависят от количества углерода, которое кластер железа успел поглотить, пролетая горячую насыщенную углеродом зону реактора. Естественно ожидать, что чем меньше начальный диаметр нанокластера железа и время его контакта с парами углерода, тем меньше он поглотит углерода до насыщения, что создает предпосылки для формирования на поверхности наночастицы только одного графена, исчерпывающего весь накопленный до этого углерод для роста нанотрубки. Формирование конуса графена на вершине круглой наночастицы может привести к индуцированному градиенту температуры, ориентированному вдоль оси графена и росту второго графена на противоположной стороне наночастицы. В результате наночастица катализатора железа оказывается закапсулированной в объеме одностенной нанотрубки, рост которой продолжается из активного углерода, поставляемого окружающей средой. На поверхности большой деформированной

наночастицы осевая ориентация теплообменных процессов за счет индуцированного градиента температуры вдоль оси графенов сохраняется, а кривизна растущей нанотрубки соответствует начальному углу между графенами. В условиях достаточного количества углерода для насыщения относительно крупных наночастиц железа после образования на ее вершине первого конуса из графена ниже лежащие слои остывающего и кристаллизующегося железа продолжают выделять углерод и вокруг первого конуса графена появляется второй, затем третий и т.д. пока весь поглощенный ранее углерод не покинет закристаллизовавшееся железо. В результате на наночастице железа формируется несколько слоев трубчатых графеновых заготовок, верхушки которых немедленно начинают обрастать молекулами углерода из окружающей углеродной среды, что приводит к образованию многостенных нанотрубок. В случае изначального закрепления наночастицы на какой-либо поверхности подложки нанотрубки растут только с одной стороны ее полусферы. При этом если сила сцепления молекул подложки и железа превышает силы выталкивания растущими слоями графенов, то нанотрубка растет с нижним расположением зародышевой наночастицы. В противном случае слои графена приподнимают наночастицу над подложкой, и она растет с верхним расположением зародышевой наночастицы при постоянном поступлении в нижнюю часть нанотрубки строительного материала в виде активного углерода. При недостатке активного углерода, как это было в работе [1], на наночастице железа успевает образоваться только один слой графенового конуса, из которого затем растет однослойная нанотрубка. Добавка в работе [2] при тех же температуре и давлении активного углерода из дополнительного источника - молекул распадающегося ксилола приводит к полному насыщению кластеров железа углеродом и последующему выделению его в виде графеновых конусов – заготовок для роста многостенных нанотрубок. Становится понятно назначение наночастиц катализаторов и влияние их диаметра на размер многостенных нанотрубок - чем меньше диаметр наночастиц, тем меньше диаметр нанотрубки и большее их количество на единицу массы катализатора. Подтверждением принятой гипотезы является осуществляемый китайскими учеными при температуре 950 C^0 рост сверхдлинных нанотрубок на затравках из пленки коротких нанотрубок [3] на кварцевой подложке в присутствии наночастиц железа и молибдена, которые являлись скорее всего катализаторами для получения активного углерода для роста в атмосфере этанола и водяного пара. Еще более убедительно подтверждает принятую гипотезу факт роста в дуговой плазме без катализаторов фуллеренов вместо нанотрубок в экспериментальных условиях практически идентичным описанным выше [4], поскольку в отсутствие наночастиц катализатора не существует поверхностных сил для формирования графеновых конусных зародышей.

В [5] с использованием ферроцена, разведенного в углеродсодержащих жидкостях делается предположение о деградации наночастиц катализатора и прекращении по этой причине роста нанотрубок. При этом упускается из виду факт, что наночастицы катализатора необходимы, прежде всего, для разложения молекул углеводорода и выделения из них углерода, служащего строительным компонентом для роста нанотрубок. При периодическом вводе в кварцевую трубку раствора ферроцена в ацетонитриле или гептане идет не деградация наночастиц, а общее снижение количества активного углерода для роста нанотрубок. Очередное введение порции раствора приводит к образованию новых наночастиц катализатора, разлагающих углеводород до атомов углерода и продолжению роста основного первого слоя нанотрубок. Часть нанотрубок первого слоя продолжает расти без наличия на их концах наночастиц железа с поступлением к ним новой порции атомов и активных кластеров углерода. При попадании наночастиц подходящего диаметра в открытый конец нанотрубки первого слоя немедленно начинается процесс ее остывания и последующего выделения графеновых конусов, параметры которых могут не совпадать с размерами начальной нанотрубки. На графенах формируются новые многослойные

нанотрубки. В результате создается впечатление, что второй слой нанотрубок наслаивается на первый. В любом случае, независимо от того как растут нанотрубки – с наночастицей сверху, или внизу, первый слой нанотрубок должен остаться на подложке по причине ограниченного доступа наночастиц металла к поверхности подложки из-за частоты роста нанотрубок. Поэтому с принятием обсуждаемой гипотезы роста нанотрубок, следует иначе истолковывать поднятие первого слоя нанотрубок с включениями азота вторым новым слоем нанотрубок без азота.

Целью проводимой работы являлось исследование образования нанотрубок с источником углерода из паров ферроцена и влияния вводимого из другого источника дополнительного количества углерода на структуру нанотрубок и их массовое производство. Дополнительный углерод поставлялся веерным потоком углеродной плазмы низковольтной электрической дуги. Для сравнения результатов опыты проводились в интервале температур рабочей реакционной среды и расходов ферроцена, сопоставимых с данными работы [1]. Для исключения влияния посторонних источников углерода был разработан генератор ферроцена, позволяющий получать регулируемый расход молекул ферроцена и распределять его в пространстве роста нанотрубок без использования аргона. Использовались уникальные свойства ферроцена (по ТУ 6-02-964, содержащего не менее 28 % железа), имеющего температуру плавления - 173-175, кипения – 249, разложения – 474 С⁰. Назначение генератора – стабилизировать расход и температуру молекул ферроцена на уровне 300-350 С⁰, исключая разложение молекул на выходе в высокотемпературный объем реактора, а также равномерно распределить по периметру подложки достаточное количество наночастиц железа для массового производства нанотрубок. Существенными отличиями разработанного реактора являются большой диаметр цилиндрической подложки, на порядок превышающий диаметр кварцевых трубок, а также радиальный относительно подложки ввод энергии и паров компонентов для роста нанотрубок. На рис.1 представлен один из вариантов разрабатываемых реакторов с внутренним диаметром водоохлаждаемого корпуса 130 мм. В осевой области корпуса 1 реактора установлен генератор ферроцена 2, содержащий две распределенных по вертикали камеры. В нижнюю камеру загружается порошок ферроцена, количество которого определяется экспериментально в зависимости от тока электрической дуги и времени работы реактора до полного расхода анода. Порошок ферроцена при температуре около 180 С⁰ плавится в нижней камере и при достижении температуры около 250 С⁰ начинает испаряться, а его пары поступают в верхнюю камеру, создавая в ней избыточное давление испарившихся молекул. Под избыточным давлением молекулы проникают через калиброванные отверстия малого диаметра в следующую камеру и равномерно распределяются по ее объему. Эта камера выполнена из верхнего установочного фланца корпуса генератора 2 и нескольких шайб 3 из окиси алюминия с равномерно распределенными по периметру отверстиями. Количество шайб из окиси алюминия и их толщина подбираются экспериментально для предотвращения разложения паров ферроцена перед попаданием в реакционный высокотемпературный объем. Последний формируется в виде тороидального пространства с использованием поверхности подложки из кварцевого стакана 4 и поверхности катода и анода электрической дуги. На рис.1 показаны графитовый полый катод с отверстиями по периметру и стержневой анод диаметром 6 мм с одним из экранов. В качестве подложки использовались также тонкие пластины из нержавеющей стали и титана, сворачиваемые в цилиндр разного диаметра и устанавливаемые на верхний установочный фланец корпуса 2 генератора ферроцена. По периметру подложки устанавливался теплоизоляционный экран 5 из окиси магния или алюминия, служащий для снижения тепловых потерь. Расходуемый стержневой графитовый анод с помощью изоляторов крепился на быстроразъемном водоохлаждаемом устройстве вдоль оси крышки 6 реактора. Полый катод с системой экранов крепился к водоохлаждаемой стойке 7, имеющей систему вертикального перемещения относительно корпуса 1 реактора и служащей для

инициации горения электрической дуги и поддержания необходимого межэлектродного зазора.

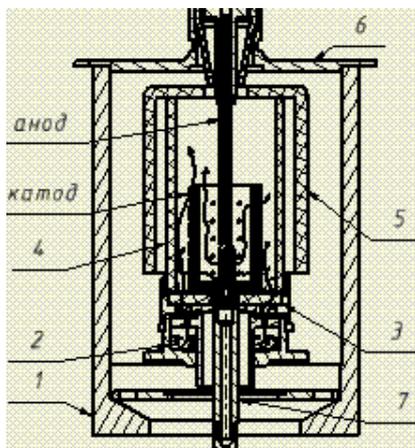


Рис. 1. Схема реактора с генератором ферроцена и фотография полого катода с анодом

Разработанная схема реактора позволяла проводить эксперименты с замкнутыми и разомкнутыми электродами источника питания в интервале токов 40 - 250 А . При этом в режиме замкнутых электродов достигалась температура в сформированном тороидальном пространстве 850 C^0 без электрической дуги путем выделения тепла в электродной системе. Ток регулировался величиной внешнего балластного сопротивления, сопротивлением графитовых электродов и напряжением холостого хода источника питания. В зависимости от тока анод и катод нагревались до температуры более 2000 C^0 , а энергия их теплового излучения поступала на подложку и генератор с загруженным порошком ферроцена. Темп нагрева и испарения молекул ферроцена контролировался с помощью термопар и регулировался количеством и толщиной шайб из окиси алюминия. При необходимости нагрев стабилизировался установкой тепловых экранов между корпусом генератора ферроцена и раскаленной катодной графитовой стойкой. Скорость испарения и расход потока молекул ферроцена кроме температуры также зависели от избыточного давления, создаваемого в верхней камере подбором сечения калиброванных отверстий. Температура в тороидальном пространстве контролировалась хромель-алюмелевыми термопарами, защищенными соломкой из окиси алюминия. Давление в камере реактора контролировалось мановакууметрами класса 0,4 по ГОСТ 6521-72. Расход гелия и аргона определялся по ротаметру типа РМ-0,4г, проградуированному для работы в области низкого вакуума. Расход графитового анода измерялся на весах ВЛКТ-500г-М с точностью 10 мГ.

После загрузки свернутой в цилиндр подложки реактор откачивался форвакуумным насосом, после чего включался источник питания и в режиме замкнутых электродов проводился нагрев и обезгаживание внутренних конструкций реактора и подложки в течение 10 минут. Затем форвакуумный насос отключался, объем реактора заполнялся аргоном или гелием до давления ниже атмосферного и задавался нужный темп дальнейшего нагрева электродной системы и подложки увеличением тока источника питания. С достижением температуры вблизи поверхности подложки 750 C^0 в верхней камере генератора ферроцена она поднималась до 300 C^0 после чего рост тока прекращали. Из отверстий теплоизоляционной шайбы поток молекул ферроцена поступал в высокотемпературное пространство вдоль периметра подложки между горячими поверхностями электродов и подложки, где под действием высокой температуры молекулы ферроцена распадались на атомы железа и лиганды C_3H_5 . После разложения молекулы ферроцена начиналась диссоциация связи углерод-водород, а ее главным газообразным продуктом являлся водород,

а в состав твердых продуктов входили карбиды и продукты полирекомбинации [5]. Основное количество атомарного железа коагулировало с образованием кластеров размером около 3 нм, которые становились катализаторами для дальнейшей интенсификации распада лиганд с образованием атомарного углерода. Этот углерод взаимодействовал с более крупными наночастицами железа, а достаточное его количество приводило к насыщению им поверхности наночастиц железа до образования карбида железа. Под действием градиента температур в тороидальном пространстве наночастицы карбида железа диффундировали к поверхности подложки и конденсировались на ней. На пути движения к поверхности подложки карбид углерода охлаждался, что вело к росту нанотрубок в газовой фазе. На всей поверхности относительно холодной подложки рост нанотрубок продолжался, т.к. поступление углерода к их свободным концам продолжалось. Одновременно на поверхности подложки из конденсируемых наночастиц железа начинали формироваться новые зародыши нанотрубок, которые росли с поступлением активного углерода. С истощением запасов ферроцена в генераторе ферроцена рост нанотрубок прекращался несмотря на сохранение температуры и давления окружающей среды. Увеличение количества загружаемого порошка в генератор приводило к увеличению толщины пленки нанотрубок на подложке. В отличие от результатов работы [1] мы получали с использованием паров ферроцена в качестве источника углерода и катализатора железа в основном многослойные нанотрубки. На рис.2 показана полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D микрофотография образца пленки конденсата на подложке. Хорошо видна морфология нанотрубок, которые являются многослойными со средним диаметром 28 нм.

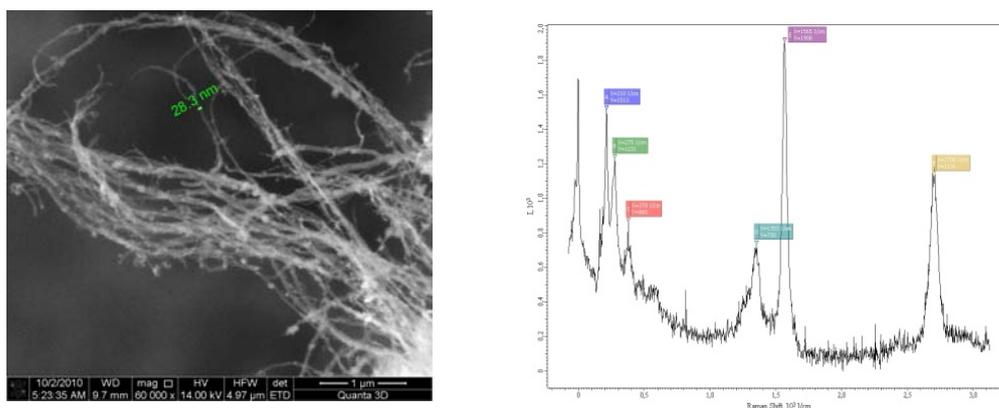


Рис.2. SEM - изображение морфологии роста многослойных нанотрубок

Рядом показан рамановский спектр получаемых нанотрубок, снятый на спектрографе NT VDT NTEGRA Spectra. Высокая амплитуда характерных пиков нанотрубок свидетельствует о большой плотности их на подложке.

В режиме разомкнутых электродов источника питания в реакторе горела электрическая дуга, которая поставляла в тороидальное пространство дополнительное количество атомов углерода из испаряемого анодным пятном графитового анода. Интегральный тепловой режим подбирался регулировкой тока электрической дуги таким образом, чтобы сохранить предыдущий уровень температуры вблизи поверхности подложки около $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом случае можно было утверждать, что тепловые условия в высокотемпературном объеме и расход молекул ферроцена из генератора идентичны предыдущим условиям опытов, и появилась возможность отделить от других параметров технологического процесса влияние дополнительного количества углерода на интенсивность роста нанотрубок. Следует отметить, что режим с электрической дугой быстро прогревает внутренние конструкции

реактора, а анодное пятно испаряет анод, поэтому время проведения эксперимента до замены анода ограничено. На рис.3 показано изменение температуры в критических точках реактора при горении дуги с током 60 А и давлении в камере 400 торр: верхняя кривая соответствует температуре вблизи подложки примерно на середине ее высоты; средняя - температуре на выходе из генератора и нижняя – температуре в его нижней камере. При меньших значениях тока электрической дуги соответствующие кривые изменения температуры располагаются ниже изображенных на рис.3, но полностью повторяют их характерные особенности при включении и отключении электрической дуги.

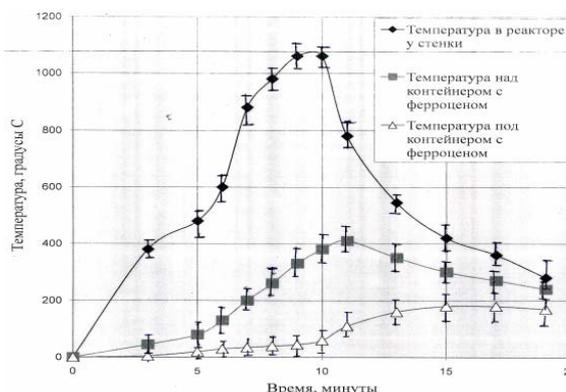


Рис.3. Температурные кривые в критических точках реактора. $I_a = 60$ А

Прогрев и обезгаживание внутренних конструкций реактора проводились в тех же режимах, что и в предыдущих экспериментах без дуги. На шестой минуте инициировалась электрическая дуга размыканием электродов, что отражается резким подъемом верхней кривой изменения температуры в области подложки. Скорость изменения температуры в контейнере с ферроценом (нижняя кривая) при этом остается практически прежней, что говорит о хороших демпфирующих свойствах генератора. На десятой минуте температура на выходе генератора ферроцена достигает $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и источник питания отключается, что приводит к исчезновению электрической дуги в режиме разомкнутых электродов и остыванию реактора. Температура в области поверхности подложки резко падает (верхняя кривая), а в камере генератора ферроцена продолжает расти за счет теплообмена с разогретыми поверхностями внутренних конструкций реактора. Уровень температур на выходе генератора и в области поверхности подложки таков, что рост нанотрубок продолжается еще несколько минут после отключения дуги. На рис.4 представлена микрофотография образца пленки с нанотрубками, полученная при токе дуги 40 А и давлении гелия 400 торр. Количество загружаемого порошка ферроцена и суммарное время его испарения из генератора были примерно одинаковыми с предыдущим режимом экспериментов. Поэтому уплотненный лес многослойных нанотрубок на подложке с введением дополнительного углерода из дуговой плазмы может косвенно говорить о положительном влиянии увеличения количества углерода на производительность получения нанотрубок предлагаемым методом. Дополнительный углерод приводил к насыщению растущей поверхности кластеров железа, поэтому все они потенциально становились зародышами нанотрубок. Количество углерода увеличивается также за счет интенсификации процесса распада лигандов молекул ферроцена. Однако интенсификация распада молекулы ферроцена не увеличивает количество атомов железа, а только перераспределяет размер растущих из них кластеров. Наличие электрической дуги из-за высокой температуры электродной системы создает более высокий градиент температуры, способствующий смещению наночастиц и растущих нанотрубок в сторону подложки. Кроме того, целенаправленно создается высокотемпературный встречный углеродный поток из экранной системы катода, который способствует быстрому распаду молекул ферроцена и коагуляции

атомов железа в тороидальном высокотемпературном объеме. Повышенная скорость движения горячих кластеров железа в сторону подложки положительно влияет на интенсификацию науглероживания поверхности кластеров и последующее охлаждение вблизи более холодной поверхности подложки. На интенсификацию процесса оказывает влияние также состав заряженных частиц плазмы и ультрафиолетовое излучение дуги. Вероятно, все перечисленные факторы положительно влияют на морфологию и количество получаемых нанотрубок данным методом.

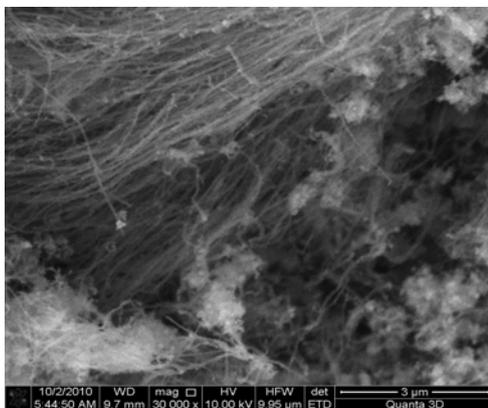


Рис.4. SEM - изображение многослойных нанотрубок с электрической дугой

На рис.4 видны также посторонние включения среди нанотрубок в виде аморфного графита и других частиц, которые конденсируются на подложке. Для определения состава загрязнений проводился микроанализ получаемых нанотрубок на микроскопе Quanta 200i 3D, результаты которого показаны на рис.5 . Наличие пиков алюминия и кремния на спектре микроанализа элементов объясняется испарением и захватом связующего шайбы из окиси алюминия. Конденсат содержал углерода - 91,93 % ат., кислорода - 3,56, алюминия - 0,66 , железа – 3,85.

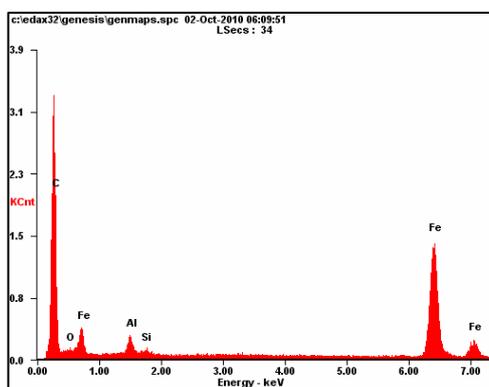


Рис.5. Микроанализ нанотрубок, проведенный на Quanta 200i 3D

Заключение

Разработана установка и технология производства углеродных нанотрубок методом пиролиза из газовой фазы ферроцена с использованием электрической низковольтной дуги в качестве источника энергии технологического процесса и дополнительного источника углерода из расходуемого графитового анода. Инертный газ аргон в данной технологии не является транспортирующим, а выполняет функции защитного при заполнении камеры технологической установки и поддержании пониженного давления реакционной среды. В идентичных температурных условиях и расходах ферроцена морфология многостенных нанотрубок одинакова при горении электрической дуги и при замкнутых электродах

источника ее питания, а количество нанотрубок и плотность их конденсации на подложке выше в первом случае. Материал подложки не влияет на морфологию и производительность процесса получения нанотрубок. Размещение источника энергии для технологического процесса в осевой области реакционного объема создает радиальный градиент температуры, вызывающий диффузию растущих в газовой фазе нанотрубок на более холодную подложку и их плотную упаковку для последующего сбора. Кроме того, формирование тороидального реакционного объема принципиально снижает тепловые потери из технологического реактора. Анализ результатов других авторов и собственные эксперименты подтверждают принятую гипотезу роста нанотрубок из конусообразных графенов.

Литература

1. A.Barreiro, S.Hampel at all. Thermal Decomposition of Ferrocene as a Method for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes without Additional Carbon Sources. // J. Phys. Chem. B 2006, 110, 20973 – 20977.
2. R.Andrews, d. Jacques, F. Derbyshire at all. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. // Chemical Physics Letters, 303, 1999, 467 – 474.
3. Fabrication of Ultralong and Electrically uniform Single-Walled carbon nanotubes on Clean Substrates // Nano Letters.
4. Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K., Huffman D. Nature, V. 347, № 354 (1990).
5. А.Кудашев, А. Куреня, А. Окотруб и др. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке. //ЖТФ, 2007, том. 77, вып. 12.
6. В.М.Фомин. Применение сэндвичевых комплексов переходных металлов в электронике и катализе. Реакции окисления. Учебно-методич. материалы. Н.Новгород, 2007, 73 с.

ФЕРРОЦЕН БУЛАНДЫРҒЫШ ГЕНЕРАТОРЫМЕН ҚОНДЫРҒЫДА НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІҢ ӨСУІН ЗЕРТТЕУ

А.Г. Нестеренков, П.А. Нестеренков

Тұрақты ток электр доғасының жану аймағына енгізгенде көміртегінің және темірдің катализаторларының кластерлерін өндіруде шикізат есебінде қолданылатын ферроценді, термиялық жіктеу арқылы нанотүтікшелердің өндіруі зерттелді. Электр доғасының тұйықталған электродтары қоректену көзінің тәртібінде және жану тәртібінде ферроцен ұнтағы тығыз бекітілген сақиналық ыдыста бұға айналып оның молекулалары ыдыстың периметрін бойлап жоғары температуралы аймаққа сорғалатып бүркілді. Екінші жағдайда технологиялық үдерісті температураның ұтымды деңгейі қамтамасыз етілді, катализатордың C_5H_5 лигандтарының жіктелуі үдетілді. Бұл газды фазада көпқабатты нанотүтікшелердің жаппай алынуына алып келді.

STUDY OF NANOTUBE GROWTH IN THE INSTALLATION WITH FERROCENE VAPOR GENERATOR

A.G. Nesterenkov, P.A. Nesterenkov

Obtain nanotubes by thermal decomposition of ferrocene used as the source of catalyst and carbon with the introduction of additional carbon from the consumable graphite anode arc was investigated. Ferrocene was evaporated in a ring oscillator and injected along the perimeter of the substrate at high temperatures of the reactor in the mode of closed electrode power source and mode of electric arc combustion. In the second case provides the optimum level of temperature for the process and intensify the process of decomposition of C_5H_5 ligand catalyst that led to the mass production of multiwalled nanotubes in the gas phase.