

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ ИМ. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ

На правах рукописи

Смовж Дмитрий Владимирович

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ
НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И НАНОТРУБОК

01.04.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

к.ф.-м.н О.А. Нерушев

д. ф.- м. н. С.А. Новопашин

Новосибирск - 2008

Содержание

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Аллотропные формы углерода.....	11
1.1.1 Основные формы углерода.....	11
1.1.2 Углеродные нановолокна.....	12
1.1.3 Фуллерены.....	13
1.1.4 Углеродные нанотрубки.....	15
1.2 Свойства углеродных нанотрубок.....	16
1.2.1 Угол хиральности и диаметр нанотрубок.....	16
1.2.2 Электронная структура нанотрубок.....	17
1.2.3 Механические свойства нанотрубок.....	29
1.3 Методы синтеза углеродных нанотрубок.....	20
1.3.1 Метод лазерной абляции.....	21
1.3.2 Термическое разложение углеводородов.....	21
1.3.3 Термическое разложение углеводородов в присутствии плазмы.....	22
1.3.4 HiPCO.....	24
1.4 Механизм роста углеродных наноструктур.....	25
1.5 Фазовые превращения в наночастицах.....	27
1.6 Методы синтеза наночастиц металлов.....	29
1.7 Диаграмма состояния железо – углерод.....	30
1.8 Реакция каталитического пиролиза углерода на металлическом катализаторе.....	35
1.9 Методы исследования углеродных наноструктур.....	37
1.9.1 Просвечивающая электронная микроскопия.....	37
1.9.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	38
1.9.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	40

Глава 2. Влияние разделения фаз в сплаве Fe-18Cr-10Ni (нержавеющей стали) на каталитическую активность при синтезе углеродных нановолокон.....	42
2.1 Экспериментальная установка.....	43
2.2 Материал, осаждающийся на стенках реактора.....	45
2.3 Влияние предварительного отжига материала на скорость синтеза углеродных наноструктур.....	46
2.4 Влияние температуры синтеза.....	47
2.5 Процент переработки углеводородов.....	48
2.6 Зависимость массового выхода от времени.....	49
2.7 Статистические исследования параметров углеродных нановолокон синтезированных при различных условиях.....	50
2.8 Различные содержания пентакарбонила в смеси.....	52
2.9 Структура материала, образующегося в газовой фазе.....	53
2.10 Различные вводы газов. Охлаждаемый ввод $Ag + Ag/Fe(CO_5)$ либо $C_2H_2 + H_2 + Ag/Fe(CO_5)$	53
2.11 Термогравиметрический анализ материала.....	54
2.12 Фазовый состав нержавеющей стали и его влияние на каталитическую активность при разложении ацетилена.....	57
2.13 Выводы.....	62
Глава 3. Формирование металлических кластеров в газовой фазе в условиях синтеза углеродных нанотрубок.....	63
3.1 Экспериментальная установка.....	64
3.2 Формирование каталитических частиц при синтезе углеродных нанотрубок.....	65
3.3 Результаты экспериментов.....	65
3.4 Функция распределения кластеров железа по размеру.....	66
3.5 Обсуждение результатов.....	68
3.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	70

3.7 Выводы.....	72
Глава 4. Синтез углеродных нанотрубок методом термического каталитического разложения углеводородов. Влияние электрических полей и плазменной активации углеводородов на синтез углеродных нанотрубок.....	73
4.1 Экспериментальная установка.....	74
4.2 Параметры разряда с полым катодом.....	76
4.3 Конвективные потоки в камере.....	77
4.4 Синтез углеродных нанотрубок.....	78
4.5 Термическое разложение углеводородов.....	79
4.6 Термическое разложение углеводородов в плазме газового разряда с полым катодом.....	80
4.7 Влияние электрического поля на синтез углеродных нанотрубок.....	82
4.7.1 Вольтамперные характеристика разряда с центральным и цилиндрическим электродами.....	82
4.7.2 Синтез углеродных нанотрубок в электрическом поле.....	83
4.8 Влияние электрических полей на частицы катализатора.....	89
4.9 Синтез углеродных нанотрубок в условиях газового разряда с центральным и цилиндрическим электродами.....	90
4.10 Исследование параметров синтезированных нанотрубок методом комбинационной спектроскопии.....	92
4.11 Обсуждение.....	95
4.11.1 Сила сопротивления действующая на наночастицу.....	96
4.11.2 Диэлектрофорез.....	97
4.11.3 Электрическое поле в реакторе.....	97
4.11.4 Заряд частицы в газовом разряде.....	99
4.11.5 Баланс сил.....	101

4.12 Выводы.....	104
Заключение.....	105
Список литературы.....	107

Введение

Актуальность работы.

Недавнее открытие новых аллотропных форм углерода привело к появлению научного направления, связанного с поиском путей синтеза и исследованием свойств углеродных наноструктур. Углеродные нанотрубы и нановолокна привлекают к себе особое внимание в связи с их уникальными физико-химическими свойствами и, как следствие, широким спектром возможных путей их практического использования. Свойства углеродных нанотруб могут изменяться в большом диапазоне в зависимости от их структуры, что, в свою очередь, связано с условиями синтеза: температурой, давлением, видом молекул – поставщиков углерода, сортом и дисперсностью катализатора, наличием и характером взаимодействия катализатора с поверхностями. В качестве катализатора часто используются наночастицы железа, что связано с их высокой каталитической активностью при синтезе углеродных наноструктур. Уменьшение размеров частиц металла до нанометрового диапазона приводит к изменению их теплофизических характеристик, что влияет на их каталитическую активность. В основном, это связано с ростом доли поверхностных атомов, изменением структуры электронных уровней и параметров кристаллической решетки. Если в качестве катализатора используется сплав металлов, то его каталитическая активность зависит также от концентраций компонентов и фазового состояния системы.

Размер каталитической частицы определяет диапазон наноструктур, которые могут быть синтезированы. Таким образом, проблема управления синтезом углеродных наноструктур включает два наиболее важных аспекта: во-первых, подготовка каталитически активных частиц с узкой функцией распределения по размерам, во-вторых, создание условий для эффективного синтеза. Практически все существующие на настоящий момент времени технологии синтеза углеродных нанотруб приводят к одновременному формированию целого спектра углеродных наноструктур. Процессы последующей очистки и разделения углеродных нанотруб по физико-химическим свойствам (диаметр, хиральность, количество

углеродных слоев, длина, наличие, тип и плотность дефектов) представляют собой отдельную проблему. Одним из методов повышения эффективности синтеза и управления потоками материала является использование газового разряда. Наличие электрических полей и заряженных частиц приводит к зарядке нанотрубок и может оказывать влияние на их синтез.

Сказанное выше определяет актуальность исследования физико-химических процессов, определяющих состав и фазовое состояние каталитических частиц при синтезе углеродных наноструктур, и поиск новых способов управления ростом, разделением и очистки углеродных нанотрубок.

Цели работы

– Исследовать влияние разделения фаз при отжиге аустенитной стали на каталитическую активность её поверхности при синтезе углеродных нановолокон.

– Исследовать влияние фазового перехода «жидкость – твердое тело» в кластерах железа на каталитические свойства металл-графитовых частиц, формирующихся при диссоциации паров пентакарбонила железа в условиях термического разложения ацетилена.

– Исследовать влияния электрических полей и низкотемпературной плазмы газового разряда на синтез углеродных нанотрубок.

Научная новизна

– Впервые предположено и обосновано, что выделение карбидной фазы при термической обработке аустенитной стали в среде углеводородов приводит к тому, что ее поверхность становится эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон.

– Впервые экспериментально обнаружена универсальность функции распределения по размерам метал-углеродных частиц, формирующихся при конденсации продуктов разложения пентакарбонила железа.

– Впервые обнаружено обогащение синтезированного материала углеродными нанотрубками при их термическом каталитическом синтезе в электрическом поле и в плазме газового разряда.

Практическая значимость

–Электрофорез углеродных нанотруб может быть использован для их селекции на стадии синтеза.

–Полученные данные могут быть использованы для создания технологии эффективного синтеза углеродных нановолокон диаметром 100 – 150 нм на поверхности нержавеющей стали.

Защищаемые положения

1. Выделение карбидной фазы при термической обработке аустенитной стали в среде углеводородов приводит к тому, что ее поверхность становится эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон.

2. Фазовый переход «жидкость – твердое тело» в кластерах железа при термохимическом синтезе углеродных нанотруб является лимитирующим фактором, определяющим функцию распределения кластеров железа по размерам.

3. Наличие градиента внешнего электрического поля приводит к поляризационному дрейфу углеродных нанотруб при их синтезе в газовой фазе.

4. В условиях газового разряда с полым катодом электрофорез углеродных нанотруб приводит к селекции их от других углеродных структур.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обоснована использованием апробированных методик, проведением тестовых измерений, анализом погрешностей измерений и повторяемостью результатов измерений.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на всероссийских и международных конференциях и семинарах: XLIII, XLIV Международная научно студенческая конференция «студент и научно-технический прогресс». Новосибирск. (2005, 2006); XI Всероссийская научная конференция студентов-физиков. Екатеринбург. (2005); Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes. Gothenburg, Sweden. (2005); Международная школа «Физика и химия наноматериалов». Томск. (2005); Cargese international school nanosciencetech. Cargèse, France. (2006); IX Всероссийская школа-конференция молодых ученых “Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики”. Новосибирск. (2006); 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St Petersburg, (2007); Всероссийская школа-семинар молодых ученых «физика неравновесных процессов в энергетике и наноиндустрии». Новосибирск. (2007).

По результатам работы опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии при постановке задачи, проектировании и создании экспериментальных стендов, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных, подготовке публикаций по результатам исследований.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (94 наименования). Объем диссертации составляет 115 страниц, включая 53 рисунка и 1 таблицу.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Аллотропные формы углерода

1.1.1 Основные формы углерода

До середины прошлого века считалось, что углерод может образовывать только две кристаллические структуры - алмаз и графит. В алмазе – каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Все соседние атомы связаны между собой одинаковыми ковалентными связями (sp^3 -гибридизация). Длина связи углерод-углерод в алмазе равна 0.142 нм. В графите – атомы углерода связаны между собой прочными ковалентными связями (sp^2 – гибридизация) и формируют шестиугольники, образующие, в свою очередь, прочную и стабильную сетку, похожую на пчелиные соты. Сетки располагаются друг над другом слоями. Расстояние между атомами, расположенными в вершинах правильных шестиугольников, равно 0,140 нм (химическая связь в графите сильнее, нежели чем в алмазе), в то время, как сами плоскости находятся друг от друга на существенно большем расстоянии - 0.335 нм. и связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. Такая структура - прочные слои углерода, слабо связанные между собой, определяет специфические свойства графита: низкую твёрдость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки. Необходимо отметить, что графит в природе образует не бесконечные плоскости из шестиугольников, а существует в виде плоских чешуек с типичными линейными размерами около 20 нм. Атомы углерода в соседних плоскостях располагаются таким образом, что они находятся над центрами шестиугольников из соседних слоев. Третью форму элементарного углерода – карбин, открыли в 60-годах. В карбине – кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-\dots$) или кумуленового ($=C=C=C=...$) типов. Углеродные волокна, сверхпрочный конструкционный материал последних лет состоит из поликристаллического карбина. Углеродные волокна получают термической обработкой

полимерных волокон в среде благородных газов. Это сверхпрочные нити, обладающие тепло- и электропроводящими свойствами. Из них изготавливают пуленепробиваемые жилеты, конструкционные элементы самолетов, ракет, сами ракетные двигатели, костюмы, обогреваемые электричеством и многое другое.

1.1.2 Углеродные нановолокна

В процессе каталитического пиролиза углеводородов на металлических частицах возможно формирование протяженных структур, параметры которых во многом зависят от структуры поверхности и состава каталитической частицы и условий, при которых протекает реакция. Основные типы данных структур представлены на Рис. 1.

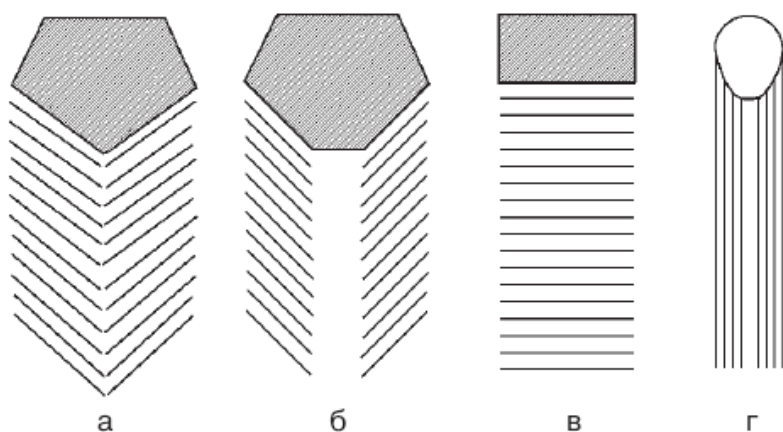


Рис. 1. Типы углеродных волокон, образующихся при высаждении углерода на поверхности металлической частицы: а – «елка»; б – «рыбий хребет»; в – «карточная колода»; г – трубка [1].

Диаметр углеродных волокон может варьироваться от десятков нанометров до микрон и определяется размером каталитической частицы или зародыша фазы при некаталитическом образовании, длина до десятков и сотен микрон. Нановолокнами принято называть структуры имеющие диаметр от 10 до 100 нм.

Нановолокна обладают весьма необычными свойствами. Они обладают высокими электропроводностью и теплопроводностью. Их прочность примерно на порядок больше чем у стали [2].

1.1.3 Фуллерены

В настоящее время показано, что элементарный углерод с sp^2 гибридизацией способен образовывать, кроме плоских, также сложные вогнутые поверхности, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников. Пятиугольники формируют 30° положительное искривление плоскости шестиугольников (купол), семиугольники - 30° - отрицательное искривление плоскости (внутренняя сторона “бублика”), а восьмиугольник - 60° - отрицательное искривление плоскости (тоже внутренняя сторона “бублика”).

В начале 1970-х годов физхимик–органик Е.Осава предположил существование полый, высокосимметричной молекулы углеводорода с остовом C_{60} , со структурой в виде усеченного икосаэдра, похожей на футбольный мяч [3]. Чуть позже (1973 г.) русские ученые Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн сделали первые теоретические квантово-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность [4].

В 1985 году коллективу ученых: Г.Крото, Хит, Брайен, Р.Ф.Керл и Р. Смоли удалось обнаружить молекулу фуллерена при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения графита в атмосфере гелия [5]. После открытия электродугового метода получения фуллерена [6], началась эра фуллеренов в физике, химии, материаловедении.



Рис. 2. Молекула фуллерена C_{60} .

Из правильных шестиугольников легко выкладывается плоская поверхность, однако ими не может быть сформирована замкнутая поверхность. Для этого необходимо часть шестиугольных колец разрезать и из разрезанных частей сформировать пятиугольники. В фуллерене плоская сетка шестиугольников (графитовая сетка) свернута и сшита в замкнутую сферу. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники. Образуется структура – усеченный икосаэдр. Каждая вершина этой фигуры имеет трех ближайших соседей. Каждый шестиугольник граничит (имеет общее ребро) с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} 0,357 нм. Длина связи C—C в пятиугольнике - 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм.

Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} , также имеют форму замкнутой поверхности с чередованием шести- и пятиугольников.

Фуллерены с $n < 60$ оказались неустойчивыми, хотя из топологических соображений, наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} .

1.1.4 Углеродные нанотрубки

В процессе образования фуллеренов из углеродного пара, образуются также различные структуры, составленные, как и в случае графита, из шестичленных колец углерода. Эти структуры являются замкнутыми и полыми внутри. Среди них выделяются наночастицы и нанотрубки. Наночастицы – замкнутые структуры, подобные фуллеренам, но значительно превышающие их по размерам. В отличие от фуллеренов, они могут содержать несколько

слоев. Такие многослойные структуры получили названия “луковичных структур”, онионов (onions - луковицы). Это очень сложные структуры, которые могут даже и не иметь симметрии. Большие куски этих гигантских фуллеренов графитизированы (то есть состоят в основном из шестиугольников), а расстояние между слоями близко к расстоянию между углеродными слоями в графите (0.335 нм.). Подобные структуры формируются вложением друг в друга, как в матрешки молекул $C_{60}@C_{240}@C_{960}@C_{1500}@C_{2160}@C_{2940}...$. Тем не менее, для подобных структур имеются предпочтительные виды симметрий - это либо центральная симметрия, либо осевая симметрия пятого порядка. Подобные гигантские структуры образуются в случае замещения структур с ненулевой кривизной (пятиугольники в обычных фуллеренах) на графитовые слои.

Углеродные нанотрубки стали популярным объектом исследования после того, как они были обнаружены в 1991 году японским ученым Sumio Iijima (NEC laboratory in Japan) [7] в саже электродугового разряда между графитовыми электродами в определенной атмосфере. В материале, собранном с катода, он обнаружил протяженные цилиндрические структуры с высокой степенью упорядоченности атомов и тоньше, чем все наблюдаемые ранее объекты. Нанотрубки, которые он получил, имели минимум два графитовых слоя и внутренний диаметр около 4 нм. Позже, в 1993 году были синтезированы однослойные нанотрубки [8,9]. Задолго до этого многослойные нанотрубки были обнаружены при диспропорциации монооксида углерода на частицах восстановленного железа. Работа была опубликована в 1952 году, но широкой известности не получила [10].

Углеродная нанотрубка представляет собой протяженную цилиндрическую структуру, состоящую из одного или нескольких вложенных друг в друга свернутых графитовых слоев (Рис. 3). Нанотрубки подразделяются на многослойные, состоящие из двух и более слоев, расстояние между которыми примерно соответствует расстоянию между графитовыми слоями (0,34-0,39 нм), и однослойные – состоящие из одного графитового слоя свернутого в цилиндр с диаметром 0,7-3,0 нм. И те и другие могут быть длиной до сотен микрон.

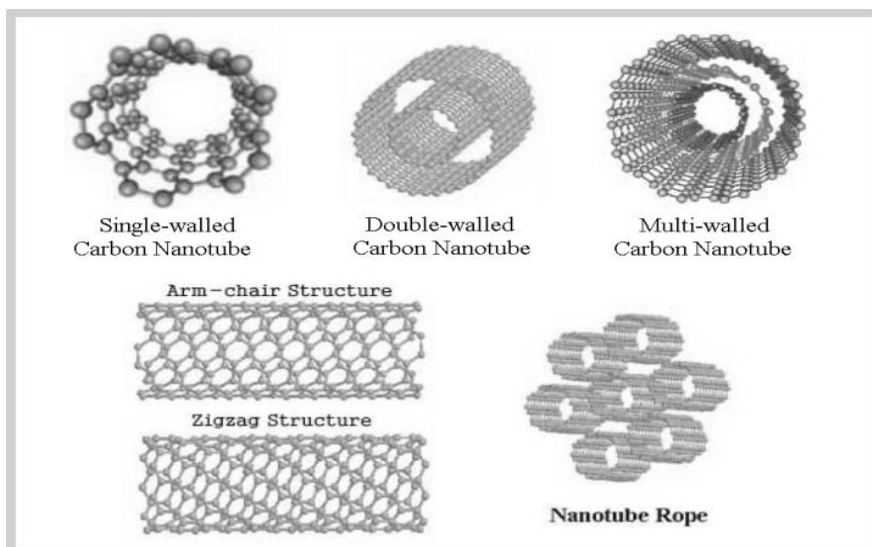


Рис. 3. Углеродные нанотрубки.

1.2 Свойства углеродных нанотрубок

1.2.1 Угол хиральности и диаметр нанотрубок

Наиболее распространенная форма классификации однослойных нанотрубок основана на их хиральности. Если представить однослойную нанотрубку в развернутом виде (Рис. 4), где L и L' – линия сшивки, и отложить перпендикулярно L и L' вектор $C = (ma, nb)$, где a и b базисные вектора, m и n – целые числа, то вектором хиральности будет вектор (n, m) . Через вектор хиральности можно определить диаметр нанотрубки:

$$d_t = \frac{|C|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm},$$

И её хиральность

$$\cos \phi = \frac{Ca}{|C||a|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}},$$

где $a = |a| = |b| = 2,41$ А. Из симметрии гексагональных графитовых слоев угол ϕ лежит в интервале $0 < \phi < 30^\circ$. Существует много способов свертывания нанотрубок, но среди них выделяются те, реализация которых не приводит к искажению структуры гексагональной

сетки. К трубкам такого типа (нехиральным) относятся трубки $(n, 0)$ – zig-zag ($\phi = 0^\circ$) и (n, n) – armchair ($\phi = 30^\circ$).

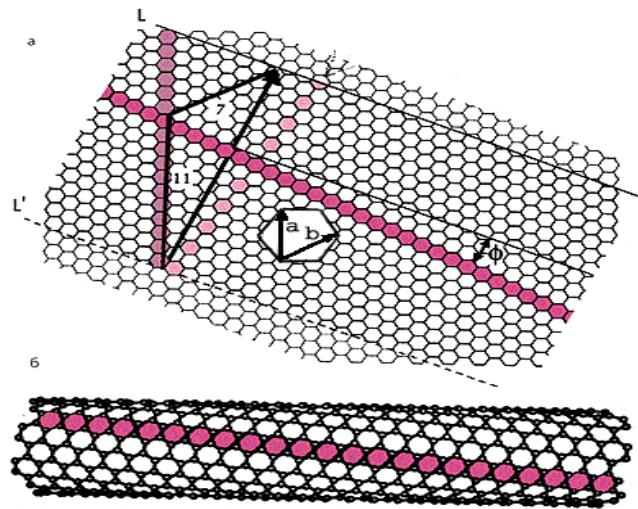


Рис. 4. Построение модели нанотрубки: а) графитовый слой и лента $(11, 7)$; б) нанотрубка $(11, 7)$. Кроме индексов (n, m) , геометрию нанотрубки можно охарактеризовать длиной окружности цилиндра C и углом хиральности ϕ . Если вектор C совпадает с вертикальной или наклонной “разреженной” линией шестиугольников, получаются нехиральные трубки $(n, 0)$ и (n, n) [11].

1.2.2 Электронная структура нанотрубок

Необычные электрические свойства однослойных углеродных нанотрубок являются следствием двумерной электронной структуры графенового слоя, из которого она образована. Графен – одноатомный слой графита, на основе углеродных атомов с sp^2 -связью. Структура проводимости графенового слоя занимает промежуточное состояние между проводимостями металла и полупроводника, склоняясь к этим крайним проявлениям свойств в зависимости от направления движения электронов. На большинстве направлений электроны обратно рассеиваются атомами решетки – это приводит к появлению ширины запрещенной зоны, соответствующей полупроводниковым материалам. Однако на

некоторых других направлениях обратное рассеивание подавляется, что определяет металлический тип проводимости [12].

Нанотрубки с разными значениями индексов (n , m) - могут рассматриваться как полимеры разного строения. Зависимости электрических свойств нанотрубок от геометрических параметров были предсказаны на основе квантово-химических расчетов их зонной структуры [13]. Все атомы углерода в нанотрубках имеют тройную координацию, а значит, нанотрубки - сопряженные ароматические системы, в которых три из четырех валентных электронов каждого углерода образуют локализованные σ -связи, а четвертый участвует в образовании делокализованной π -системы (как, например, в бензоле). Эти π -электроны слабо связаны со своими атомами, поэтому именно они могут участвовать в переносе заряда в системе.

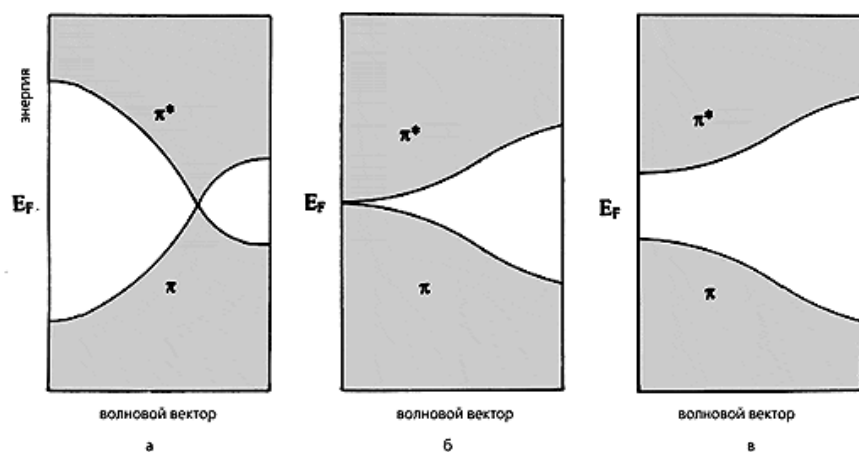


Рис. 5. Электронная структура нехиральных трубок: а) все трубки (n , n) металлические; трубки (n , 0) металлические, если n кратно трем (б), иначе они полупроводниковые (в). Уровень Ферми E_F разделяет занятые и вакантные состояния [11].

Высокая (металлическая) проводимость должна появиться, если занятые π -состояния не отделены от вакантных π^* -состояний (Рис. 5). В противном случае нанотрубка - полупроводник. Расчеты показали, что металлическим типом зонной структуры обладают те,

для которых разность $n - m$ кратна трем, - т.е. треть нанотрубок. Остальные нанотрубки должны быть полупроводниками с шириной запрещенной зоны от нескольких десятых до примерно двух эВ, возрастающей с уменьшением диаметра нанотрубки. Потребовалось шесть лет, чтобы квантово-химический прогноз подтвердился экспериментально [14]. Для индивидуальных нанотрубок - фактически для объектов молекулярного размера - удалось определить атомную структуру (геометрию - по топографическим изображениям), электропроводность [15] и плотность электронных состояний методами сканирующей туннельной микроскопии (по зависимости тока I через нанотрубку от напряжения смещения V) и методами просвечивающей электронной микроскопии.

1.2.3 Механические свойства нанотрубок

Углеродные нанотрубки имеют высокую прочность и эластичность и способны выдерживать большие напряжения, не переламываясь и не разрываясь. Было предсказано, что нанотрубки должны иметь высокую механическую прочность и жесткость, большие, чем у всех известных на данный момент материалов [16]. В 1996 Эббесен и Треаси [17] исследовали многослойные углеродные нанотрубки, выращенные на подложке, и, соответственно, имеющие закрепленное на поверхности основание и свободный конец. С помощью просвечивающего электронного микроскопа они измерили тепловые колебания свободного конца нанотрубки. Они получили значение для модуля Юнга 1 ТПа, что в пять раз превышает значение для стали. Также ими было показано, что наличие различных дефектов и бамбуковой (наличие замыкающих фуллерено-подобных структур на внутренних стенках нанотруб) структуры, приводит к уменьшению модуля Юнга. Прочность многослойной углеродной нанотрубки была измерена Руоффом с соавторами [18], в этих экспериментах концы нанотрубки были помещены на иглы атомно-силового микроскопа, и растягивались до момента разрыва. Было обнаружено, что при повышении напряжения

постепенно разрываются внешние слои, что и обеспечивает высокую способность к растяжению многослойной углеродной нанотрубки.

1.3 Методы синтеза углеродных нанотрубок

На настоящий момент существует широкий спектр различных методов синтеза, из которых можно выделить четыре основных: дуговой разряд, лазерная абляция, каталитическое термическое разложение углеводородов и каталитическое термическое разложение углеводородов в присутствии плазмы. Большое количество разновидностей методов основано на этих четырех и представляют собой по сути лишь различные варианты контроля условий.

Как уже отмечалось, в наиболее известных экспериментах 90-х годов нанотрубки были обнаружены в саже, полученной при испарении графитового анода в дуговом разряде [3]. Этот метод первоначально применялся для синтеза фуллеренов. Позднее было обнаружено, что в этом процессе образуются различные наноструктуры, включающие фуллерены, онионы (луковичные структуры), наноконусы и различные нанотрубки. Следующими шагами было добавление катализатора в материал катода, что заметно увеличило выход нанотрубок, варьирование параметров разряда (подвижный анод, для сохранения постоянного промежутка катод – анод, подбор параметров атмосферы разряда и геометрии собирающих поверхностей). Сейчас для синтеза углеродных нанотрубок используются различные вариации реакторов, основанные на испарении графита в дуговом разряде. Недостатком данного метода является большое разнообразие наноструктур в получаемом материале (в «хороших» экспериментах весовое отношение нанотрубок к наночастицам 2:1), и их малое процентное содержание по отношению к аморфному графиту. Кроме того, этот метод достаточно энергоёмок, поскольку требует полного испарения графита на первой стадии процесса и отвода этого же количества энергии на второй.

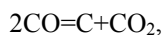
1.3.1 Метод лазерной абляции

Метод лазерной абляции основан на облучении импульсным лазером мишени, состоящей из графита с добавлением металла катализатора (Fe, Ni, Co). Графит облучается одиночными или парными лазерными импульсами. Процесс происходит в инертной атмосфере (Ar) при высокой температуре (1200°C). Достоинство метода – получаемый материал имеет высокую однородность, преимущественно однослойные углеродные нанотрубки с малым количеством дефектов. Но необходимость использования очень мощного лазера делает этот метод дорогостоящим и энергоемким и приводит к минимальному количественному выходу по сравнению с другими методами.

1.3.2 Термическое разложение углеводородов

Наиболее пригодными для переноса на промышленные масштабы производства нанотрубок, являются методы термического каталитического разложения углеводородов и термического разложения углеводородов в присутствии плазмы, благодаря относительно низкой энергоемкости процессов.

В термическом методе источником углерода служат различные углеводороды, которые с буферными газами (Ar, H_2) прокачиваются через реактор. Температура в горячей зоне реактора от $700 - 1100^{\circ}\text{C}$. В реакторе происходит термическая диссоциация молекул углеводородов, в том числе на поверхности кластеров катализатора (Fe, Ni), который может быть напылён на подложку, помещенную в горячую зону реакции, либо доставляться в камеру с потоком газов. Наряду с реакцией разложения углеводородов может использоваться реакция образования диоксида углерода из оксида углерода (диспропорцинации оксида):



эта реакция идет при температуре выше 500°C и используется для получения углеродных волокон с 1980г. [19]. К преимуществам метода термического разложения углеводородов относятся: его дешевизна, широкий диапазон рабочих газов, возможность

переноса технологии на большие масштабы, возможность контроля над конечным продуктом путем изменения условий течения, пропорций газов и давления. Продуктами реакции данного метода, в зависимости от условий, могут быть: многослойные углеродные нанотрубки (цилиндрические и с бамбуковой структурой) [20,21,22]; углеродные волокна [23]; углеродные нити [24]; однослойные углеродные нанотрубки [25].

К недостаткам можно отнести большое количество дефектов и наличие побочных продуктов, в основном, аморфного углерода и инкапсулированных частиц катализатора.

1.3.3 Термическое разложение углеводородов в присутствии плазмы

Плазменные методы отличаются от термических тем, что реакция происходит в присутствии плазмы и преимущественно при более низких давлениях. Источником углерода также служат углеводороды. Катализатор нанесен на подложку, расположенную на катоде.

В плазменных методах диссоциация молекул углеводородов происходит не только за счет тепловой энергии, но и вследствие ионизации носителями зарядов, что позволяет проводить синтез нанотрубок при более низких температурах и давлениях и управлять потоками ионов.

Принципиальная схема плазменного реактора (Рис. 6) с газовым разрядом постоянного тока состоит из катода (на котором расположена подложка с нанесенным катализатором) и анода, помещенных в вакуумную камеру, через которую идет поток газов, давление обычно менее 10 Тор. Катод нагревается либо встроенным нагревателем, либо за счёт подвода энергии из разряда (при достаточной плотности тока). Между анодом и катодом подается постоянное напряжение, несколько сотен вольт (режим газового разряда). Благодаря наличию свободных электронов в плазме, которые взаимодействуют с молекулами газа, температура в плазменных методах может быть ниже, чем при синтезе методами термического разложения.

Преимущества метода: получаемый материал – ориентированные в одном направлении, определяемом направлением поля, в основном многослойные, нанотрубки, очень высокого качества с малым количеством дефектов в структуре. Длина нанотрубок зависит от времени роста, при стабильной плазме.

Недостатки: неустранимое взаимодействие с подложкой, синтез преимущественно только многослойных углеродных нанотрубок.

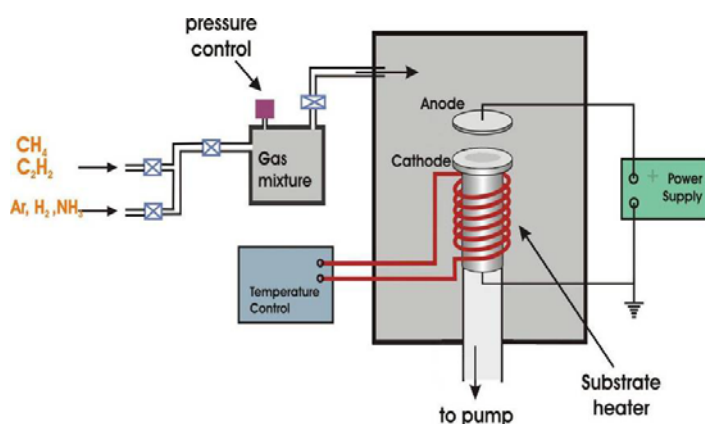


Рис. 6. Схема установки, для синтеза углеродных нанотрубок методом термического разложения углеводородов в присутствии плазмы [26].

В плазменных методах преимуществом является анизотропность по направлениям. Существует выбранное направление – направление поля, в котором и происходит формирование нанотрубок. Кроме того, наличие заряда (углерод присутствует в виде положительных ионов, кластеры катализатора – расположены на катоде) увеличивает поток ионов углерода на поверхность катализатора. Все это делает возможным с помощью поля контролировать скорость реакции и направление роста, которое можно менять в процессе эксперимента. Однако, формирование нанотрубок в плазменных методах происходит в катодном (в случае разряда постоянного тока) или приэлектродном (для радиочастотного разряда) слое, ширина которого мала при рабочем давлении, а, следовательно,

формирующиеся на поверхности подложки структуры могут изменять конфигурацию полей, что приводит к возрастающей сложности адекватных расчетных моделей и затрудняет качественные оценки. В термическом методе разложения углеводородов рост нанотрубок может идти на свободных частицах катализатора в потоке газа, что исключает из рассмотрения влияние подложки, к тому же, при больших давлениях, большее количество углерода может участвовать в реакции. Следовательно, достигается больший выход материала.

В 1980г., при пиролизе углеводородов, были получены углеродные нити [19] (методом, аналогичным изложенному в 1.3.2). Последующие исследования в этой области показали, что, при добавлении в углеводороды частиц металла, изменяется количество производимого материала. Наиболее эффективными катализаторами, видимо, также являются железо, никель и кобальт.

В экспериментальных исследованиях было зафиксировано, что параметры нанотрубки зависят от размера частицы катализатора, на которой она выросла [27].

1.3.4 HiPCO

По исходному сырью можно выделить две группы процессов, первая из которых включает диспропорционирование СО, вторая – пиролиз углеводородов.

Работы Р. Смолли положили начало созданию процесса HiPCO (The High pressure CO) – методики для каталитического производства однослойных нанотрубок в непрерывном потоке СО (исходное сырье) с использованием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в качестве железосодержащего катализатора. Нанотрубки получают, пропуская СО, смешанный с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, сквозь нагретый проточный реактор. Схема реактора для проведения процесса HiPCO показана на Рис. 7.

Данный метод эффективно применяется при синтезе однослойных углеродных нанотрубок. Средний диаметр полученных однослойных нанотрубок в процессе HiPCO составляет приблизительно 1,1 нм. Высокие выходы наноструктурированного материала

получают за счет увеличения рабочего давления в камере, синтез в HiPCO методах проводят при давлениях от 1 атм. до десятков атм [28,29].

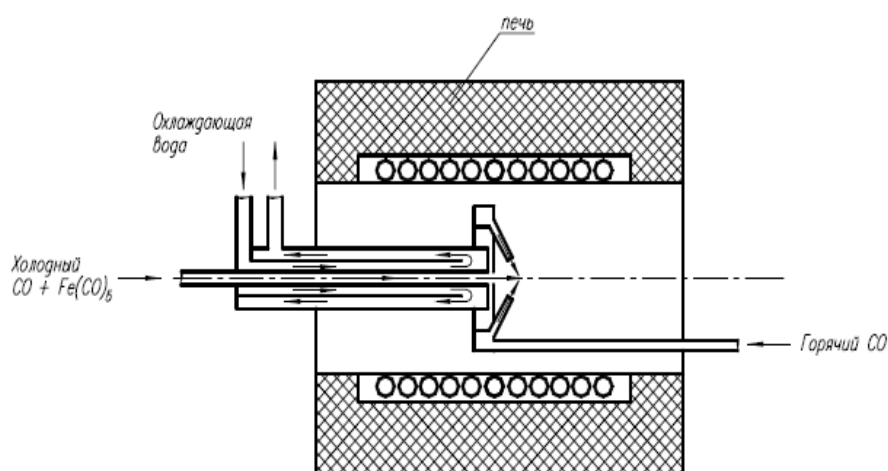


Рис. 7. Схема процесса HiPCO [30].

1.4 Механизм роста углеродных наноструктур

Одной из лимитирующих стадий процесса роста углеродных наноструктур является гетерогенная реакция пиролиза углеводорода на поверхности металла катализатора. Молекула углеводорода, хемосорбируясь на поверхности металлического катализатора, претерпевает отрыв атомов водорода. Далее углеродный атом или больший фрагмент проникает через данную поверхность в объем металлической частицы катализатора либо диффундирует по её поверхности. При этом может образоваться промежуточная фаза - карбид металла или твердый раствор углерода в металле. Карбиды металлов могут быть и промежуточными, и побочными продуктами процесса роста углеродных волокон. Вторая стадия образования углеродного волокна связана с диффузией углерода от одного участка поверхности каталитической частицы, на котором разлагается углеводород, к другому, на котором происходит высаживание углерода, причем слой металла, вблизи поверхности роста углеродного волокна, находится в состоянии насыщения углеродом (Рис. 8).

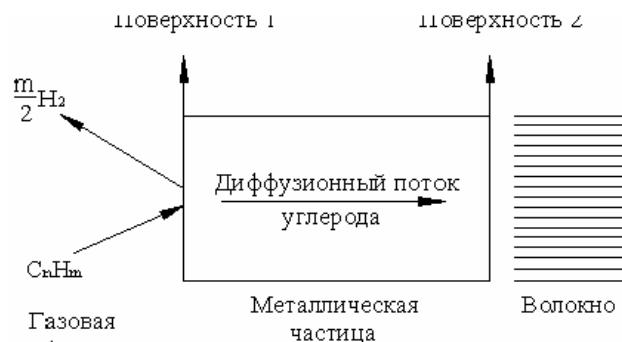


Рис. 8. Модель роста углеродных отложений [1].

Диффузия углерода идет от области с высоким химическим потенциалом углерода к области, где он ниже. При этом возможны два случая: диффузия идет преимущественно либо из-за градиента температуры, либо концентрации атомов С в растворе. В такой модели принято, что диффузия углерода через объем частицы катализатора является стадией процесса, лимитирующей скорость роста углеродных волокон. Формально механизмы каталитического образования УНТ в случае каталитической частицы на поверхности делят на вершинный (tip growth) и корневой (base growth) (Рис. 9).

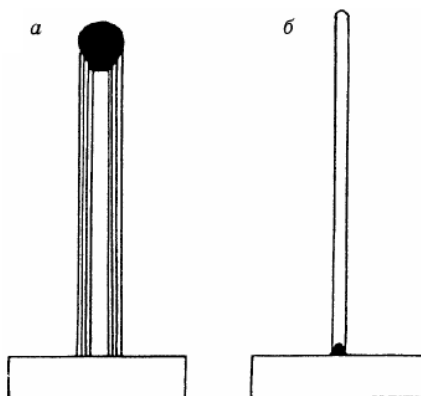


Рис. 9. Вершинный и корневой типы роста УНТ.

В случае вершинного типа роста: частицы катализатора находятся на растущих кончиках УНВ и перемещаются вместе с ними. При этом катализатор может дробиться, что приводит к разветвлению УНТ или изменению диаметра по длине. При корневом росте не

происходит отрыв частицы катализатора от поверхности подложки. В данном случае подложка вносит существенный вклад в механизм образования углеродных структур [29]. Во многих случаях взаимодействие катализатора с подложкой является определяющим, и при близких условиях может происходить смена вершинного и корневого механизмов

Механизм роста углеродных структур сильно зависит от метода синтеза и состава катализатора. Основными методами исследования механизмов формирования углеродных нанотрубок является компьютерное моделирование и эксперимент. При росте углеродных нанотрубок металлические частицы могут находиться в жидком, твердом либо смешанном состоянии, когда твердое ядро окружено слоем расплава [31].

1.5 Фазовые превращения в наночастицах

Развитая поверхность наночастиц оказывает сильное влияние на их свойства. Неаддитивность термодинамических функций связана со вкладом границ раздела фаз и наличием поверхностного натяжения, зависящего от размера частицы. Термодинамический подход для описания размерного эффекта фазового перехода основан на учете вклада поверхности в общую свободную энергию частицы. Если в массивных образцах при некоторых условиях устойчива фаза 1, т.е. $F_V^1 < F_V^2$ (F_V – объемный вклад в свободную энергию), то при уменьшении размера, с учетом вклада поверхностного натяжения, может оказаться, что $F_V^1 + F_S^1 \leq F_V^2 + F_S^2$ (F_S – вклад поверхности). Данный подход возможен при таких размерах нанообъектов, при которых еще имеет смысл разделение свободной энергии на объемное и поверхностное слагаемые с учетом их размерных зависимостей. В настоящее время исследованию размерного эффекта на температуру плавления наночастиц посвящено большое количество публикаций. Ниже рассмотрены некоторые из них. Впервые задача о температуре плавления малого образца в виде сферической частицы была решена Павловым [32], который из условия равенства химических потенциалов малых жидких и

кристаллических сферических частиц радиусом r равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки), получил

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{3}{\lambda r} \left(\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right),$$

где T_s и T_r – температуры плавления массивного образца и частицы радиуса r соответственно, λ – теплота плавления и ρ – плотность кристаллической (s) и жидкой (l) фаз. Другой термодинамический подход, используемый для описания понижения температуры плавления малых частиц, основан на представлении о поверхностном плавлении (приближение скин-слоя). При таком подходе для температуры плавления малой частицы T_r из условия равновесия между кристаллическим ядром радиуса r_s и окружающей его жидкой оболочкой толщиной t_0 получается выражение

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = K \frac{V_s}{\lambda} \left(\frac{\sigma_{sl}}{r_l - t_0} + \frac{\sigma_l}{r_l} \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right) \right),$$

где $r_l = r_s + t_0$ – радиус расплавленной частицы, K – фактор формы, σ_{sl} – межфазная энергия границы кристалл – собственный расплав, V_s – молярный объем [33]. Несмотря на наличие в литературе большого количества моделей, описывающих зависимость температуры плавления от размера частиц, большинство из них можно представить в виде зависимости:

$$T_r = T_s (1 - \alpha / r),$$

где α – постоянная, зависящая от плотности, теплоты плавления материала и его поверхностной энергии [34]. Экспериментальное подтверждение моделей фазового перехода наночастиц металлов зачастую сводится к выявлению зависимости $1/r$. Зная зависимость температуры плавления образца на основе существующих моделей возможно получение информации о характеристиках поверхности фаз и границ их раздела. В первую очередь это относится к определению поверхностной энергии в твердой фазе σ_s и её температурной

зависимости, которая при температурах близких к критической имеет существенно нелинейный характер, что связано с увеличением числа вакансий при высоких температурах.

Альтернативный метод описание зависимости температуры фазового перехода от размера частиц основан на модели Дебая [35,36] и не использует представлений термодинамики. В данном случае температура плавления задается формулой:

$$\frac{T_r}{T_s} = \frac{\Theta_D^2(r)}{\Theta_D^2(\infty)} = \frac{\sigma^2(\infty)}{\sigma^2(r)} = \exp\left(-\frac{\alpha-1}{r/r_0-1}\right)$$

где $\Theta_D^2(r)$ – зависящая от размера температура Дебая, r_0 – критический размер, при котором все атомы кластера находятся на поверхности, $\sigma^2(\infty)$ и $\sigma^2(r)$ – среднеквадратичное смещение атомов в массивном образце и частице радиуса r , α – отношение среднеквадратичного смещения атомов поверхности частицы к смещению внутренних атомов. Данная модель значительно лучше описывает экспериментальные данные при размерах частиц менее 10 нм и совпадает с термодинамической в предположении $r \ll r_0$, тогда разложение экспоненты в ряд дает $\exp(-x) \approx 1-x$ и $T_r \approx 1-1/r$ [37].

1.6 Методы синтеза наночастиц металлов

Проблема получения тонкодисперсных порошков металлов, сплавов, соединений и сверхмелкозернистых материалов из них, предназначенных для различных областей техники, давно обсуждается в литературе. В последнее десятилетие интерес к этой теме существенно возрос, так как обнаружилось, что уменьшение размера кристаллитов ниже некоторой пороговой величины может приводить к значительному изменению свойств. Такие эффекты проявляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 10 нм.

Отличия свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в различных областях техники [34]. Одним из основных применений наночастиц металлов является создание высокоэффективных катализаторов.

Высокая каталитическая активность наночастиц обусловлена электронными и геометрическими эффектами. При уменьшении размера частицы до сотен атомов, плотность состояний в зоне проводимости радикально меняется. Непрерывная плотность состояний заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут быть сравнимы с тепловой энергией. Кроме того, с уменьшением размера, растет доля поверхностных атомов имеющих отличную от «внутренних» электронную конфигурацию. Данные эффекты позволяют управлять реакционной способностью катализатора, варьируя его размер. Основными способами получения порошков нанокристаллических материалов являются конденсация паров металлов, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, термическое разложение солей металлов и металлоорганических соединений и механосинтез. Подробное описание этих методов приведено в монографии [34].

1.7 Диаграмма состояния железо – углерод

Железо, в широком диапазоне внешних условий, образует с углеродом кинетически устойчивое химическое соединение: цементит – Fe_3C . Так как на практике применяют металлические сплавы с содержанием углерода до 5%, то обычно рассматривают часть диаграммы состояния от железа до химического соединения цементита, содержащего 6,67% по массе углерода. Диаграмма состояния железо – цементит представлена на Рис. 10.

В твердом состоянии железо может находиться в двух модификациях. Полиморфные превращения происходят при температурах 911°C и 1392°C. При температуре ниже 911°C железо имеет объемноцентрированную кубическую решетку ($\alpha\text{-Fe}$). В интервале температур 911...1392°C, устойчивым является железо с гранецентрированной кубической решеткой ($\gamma\text{-Fe}$). Выше 1392°C железо вновь обретает объемноцентрированную кубическую решетку. Высокотемпературная модификация (именуемая $\delta\text{-Fe}$) не представляет собой новой аллотропической формы.

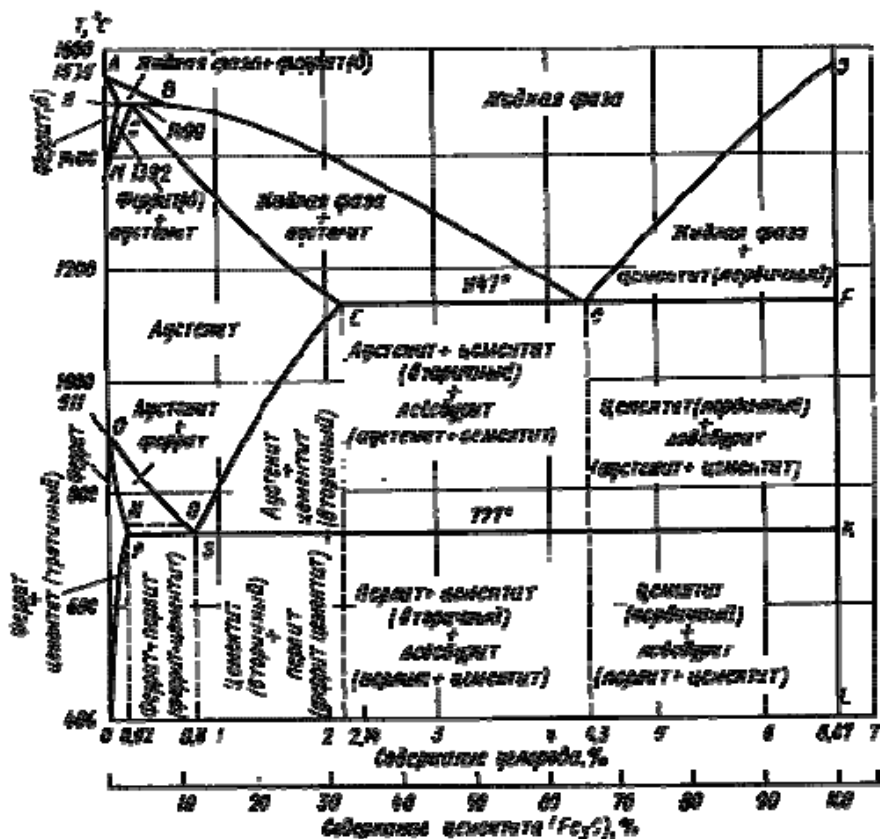


Рис. 10. Диаграмма состояния железо – цементит.

При температуре ниже 768°C железо ферромагнитно, а выше – парамагнитно. Точка Кюри железа, равная 768°C , обозначается A_2 . Это фазовый переход второго рода.

Железо технической чистоты обладает невысокой твердостью (80 НВ по Бринеллю) и прочностью, но высокими характеристиками пластичности. Свойства могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от величины зерна.

Железо со многими элементами образует твердые растворы: с металлами – растворы замещения, с углеродом, азотом и водородом – растворы внедрения.

В сплавах железа с углеродом, углерод находится в состоянии твердого раствора с железом, в виде химического соединения – цементита (Fe_3C) (содержит 6,67 % углерода), а также в свободном состоянии в виде графита (в серых чугунах).

В системе железо – углерод могут существовать следующие фазы: жидкая фаза, твердый раствор углерода в α -Fe – феррит (в случае δ -Fe – высокотемпературный феррит Φ_δ), твердый раствор углерода в γ -Fe - аустенит, химическое соединение - цементит.

1. **Жидкая фаза.** В жидком состоянии железо хорошо растворяет углерод в любых пропорциях с образованием однородной жидкой фазы.

2. **Феррит (Φ)**– твердый раствор внедрения углерода в железо.

Феррит имеет переменную растворимость углерода: минимальную – 0,006 % при комнатной температуре, максимальную – 0,02 % при температуре 727°C (точка P рис. 10). Углерод располагается в дефектах решетки.

При температуре выше 1392°C существует высокотемпературный феррит Φ_δ с предельной растворимостью углерода 0,1 % при температуре 1499°C (точка J рис. 10).

Свойства феррита близки к свойствам железа. Он мягок и пластичен, магнитен до 768° C.

3. **Аустенит (A)** – твердый раствор внедрения углерода в γ - железо.

Углерод занимает место в центре гранецентрированной кубической ячейки.

Аустенит имеет твердость 200...250 НВ, пластичен, парамагнитен.

Преобразования в сплавах системы Fe – Fe₃C происходят как при затвердевании жидкой фазы, так и в твердом состоянии. Первичная кристаллизация идет в интервале температур, ограниченных линией ликвидуса (ABCD) и солидуса (AHJECF) (Рис.10).

Линия ABCD – ликвидус системы. На участке АВ начинается кристаллизация феррита высокотемпературного, на участке ВС начинается кристаллизация аустенита, на участке CD – кристаллизация цементита первичного.

Линия AHJECF - солидус, ниже температур, соответствующих этой линии, система находится в твердом состоянии.

Вторичная кристаллизация вызвана превращением железа из одной модификации в другую и переменной растворимостью углерода в аустените и феррите: при понижении температуры эта растворимость уменьшается.

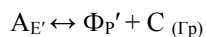
Избыток углерода из твердых растворов выделяется в виде цементита. Линии ES и PQ характеризуют изменение концентрации углерода в аустените и феррите соответственно. Выделяющийся из жидкости цементит называют первичным, из аустенита — вторичным, из феррита — третичным. Соответственно на диаграмме состояния CD — линия первичного цементита, ES — линия вторичного цементита; PQ — линия третичного цементита. Химические и физические свойства этих фаз одинаковы. Влияние на механические свойства сплавов оказывает различие в размерах, количестве и расположении этих выделений. Цементит первичный выделяется из жидкой фазы в виде крупных пластинчатых кристаллов. Цементит вторичный выделяется из аустенита и располагается в виде трёхмерной сетки вокруг зерен. Цементит третичный выделяется из феррита и в виде мелких включений располагается у границ ферритных зерен.

Диаграмма состояния Fe - C нанесена на диаграмме состояния Fe – Fe₃C штриховыми линиями (Рис. 11). Такой способ изображения системы Fe - C дает возможность сравнивать обе диаграммы.

В системе Fe - C эвтектика образуется при 1153°C. Она содержит 4,26% C и состоит из аустенита и графита. Ее называют графитной эвтектикой.



Эвтектоидное превращение у сплавов системы Fe - C протекает при температуре 738°C, причем эвтектоидная точка соответствует содержанию 0,7% C. Структура эвтектоида состоит из феррита и графита.



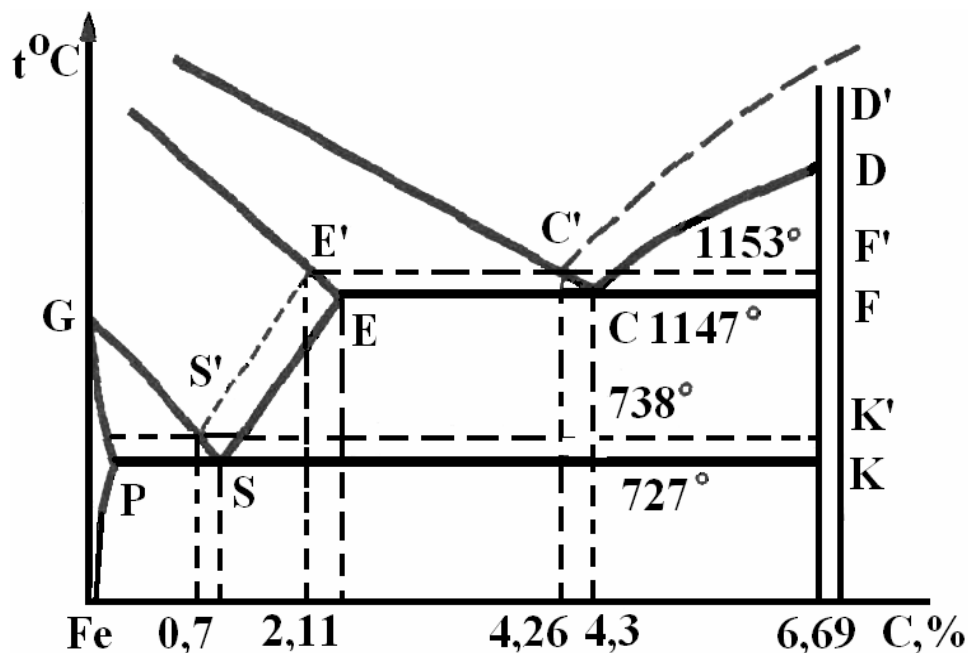


Рис. 11. Диаграммы состояния Fe – C.

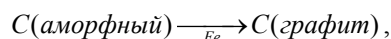
Эвтектоид называют графитовым. В интервале 1153 - 738°C из аустенита выпадает вторичный графит. При этом аустенит изменяет свой состав по линии E'S'. Линия C'D' указывает изменение состава жидкой фазы во время кристаллизации первичного графита.

Рассмотрение диаграммы состояния Fe - C принципиально не отличается от чтения диаграммы состояния Fe – Fe₃C, но во всех случаях из сплавов выпадает не цементит, а графит. Первичный графит и графит в эвтектике кристаллизуются путем образования и последующего роста зародышей. При этом кристаллы графита имеют сложную форму в виде лепестков, выходящих из одного центра. Вторичный графит и графит эвтектоида, как правило, выделяются на лепестках первичного и эвтектического графита. Железоуглеродистые сплавы могут кристаллизоваться в соответствии с диаграммой Fe - C только при весьма медленном охлаждении и наличии графитизирующих добавок (Si, Ni и др.) [38].

Данная диаграмма состояния справедлива для массивных образцов и не учитывает эффектов, связанных со вкладом поверхностной энергии в общую энергию состояния.

1.8 Реакция каталитического пиролиза углерода на металлическом катализаторе

Процесс образования графита из аморфного углерода протекает с выделением энергии, данная реакция:



характеризуется сродством $A = -\Delta F \approx 12 \text{ кДж / моль}$, где ΔF - изменение энергии Гиббса, что намного превышает значение RT при температурах ниже 1000 К, и протекает через промежуточное растворение углерода в металлической наночастице катализатора (Рис. 12).



Рис. 12. Схема каталитической графитизации аморфного углерода в присутствии наночастицы металла (Стрелка вверх указывает направление движения флуидизированной частицы) [39]

Поскольку в ходе графитизации стационарный химический потенциал μ_C углерода, растворенного в металле, с необходимостью должен подчиняться условию:

$$\mu_C(\text{аморф}) > \mu_C(\text{раствор}) > \mu_C(\text{графит}),$$

стационарная концентрация углерода в металле оказывается намного выше концентрации углерода в эвтектическом растворе, характерном для равновесия: $C(\text{графит}) = C(\text{раствор в металле})$. Эвтектика означает установление термодинамического равновесия раствора с графитом, а не с более энергонасыщенными формами углерода, например с аморфным углеродом.

Если лимитирующей стадией процесса каталитической графитизации является образование частичек графита из углерода, растворенного в металле, можно полагать, что μ_C

(раствор) $\sim \mu\text{C}$ (аморф). При этом, концентрация растворенного углерода в металле окажется намного выше, чем в равновесии раствора с графитом, и может быть оценена как

$$[C]_{\text{аморф}} = [C]_{\text{графит}} \exp(-\Delta F / RT)$$

При температурах $T \leq 1000 \text{ K}$, это означает примерно четырехкратное пресыщение металла углеродом по сравнению с равновесием раствор-графит. Расчет по уравнению Шредера температуры плавления такого пересыщенного, но динамически устойчивого раствора, дает значения на 500-900 K ниже, чем для соответствующих равновесных эвтектик каталитически активных металлов (Рис. 13).

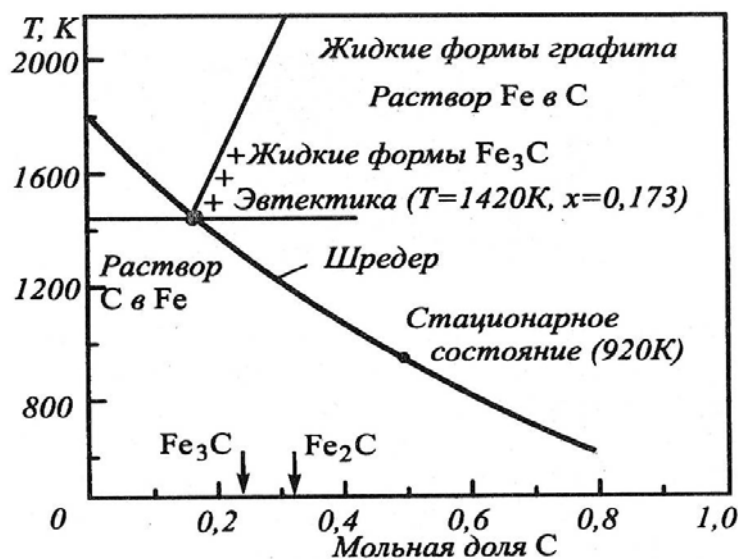


Рис. 13. Упрощенная версия образования метастабильной фазы для системы Fe-C в ходе каталитической графитизации аморфного углерода (Fe_3C и Fe_2C – стехиометрические карбиды железа) [39].

Данное явление аномально низкотемпературного плавления каталитически активного металла легко регистрируется и экспериментально, например прямыми методами электронной микроскопии in situ [39].

1.9 Методы исследования углеродных наноструктур

1.9.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Контраст в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) обусловлен рассеянием электронов при прохождении электронного пучка через образец. Если образец достаточно тонок, то доля рассеянных электронов невелика. При прохождении электронов через образец, одни из них рассеиваются из-за столкновений с ядрами атомов образца, другие – из-за столкновений с электронами атомов, а третьи проходят, не претерпевая рассеяния. Степень рассеяния в какой-либо области образца зависит от толщины образца в этой области, его плотности и средней атомной массы в данной точке. Электроны, выходящие из диафрагмы с угловым отклонением, превышающим некоторый предел, уже не могут вернуться в пучок, несущий изображение, а поэтому сильно рассеивающие участки повышенной плотности, увеличенной толщины, места расположения тяжелых атомов выглядят на изображении как темные зоны на светлом фоне. Такое изображение называется светлопольным, поскольку на нем окружающее поле светлее объекта. Но можно сделать так, чтобы электрическая отклоняющая система пропускала в диафрагму объектива только те или иные из рассеянных электронов. Тогда образец выглядит светлым на темном поле. Слабо рассеивающий объект часто бывает удобнее рассматривать в режиме темного поля (Рис. 14).

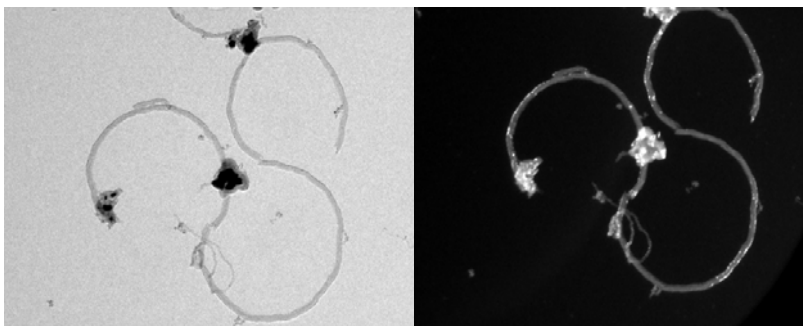


Рис. 14. Углеродное нановолокно, изображение просвечивающего электронного микроскопа (слева – светлопольное, справа - темнопольное).

1.9.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп (РЭМ) первоначально был предназначен для исследования массивных образцов. При анализе прошедших электронов на детектор (РЭМ) можно выделить электроны, рассеянные образцом без изменения энергии (простое отражение) и вторичные электроны, переизлученные материалом. В случае массивного образца первые дают информацию о рельефе образца, а вторые о составе.

Поскольку контраст, возникающий при регистрации отраженных, т.е. обратно-рассеянных, и вторичных электронов, связан в основном с углом падения электронов на образец, на изображении выявляется поверхностная структура. (Интенсивность обратного рассеяния и глубина, на которой оно происходит, зависят от энергии электронов падающего пучка. Эмиссия вторичных электронов определяется, в основном составом поверхности и электропроводностью образца). Оба эти сигнала несут информацию об общих характеристиках образца. Благодаря малой сходимости электронного пучка можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом. Регистрируя рентгеновское излучение, испускаемое образцом, можно, в дополнение к данным о рельефе, получать информацию о химическом составе образца в поверхностном слое глубиной порядка одного микрона. О составе материала на поверхности можно судить и по измеренной энергии, с которой эмитируются те или иные электроны.

В случае применения сканирующей микроскопии к углеродным трубкам можно рассмотреть два разных случая:

1) Микроскопия большого количества материала – например, плотный слой вертикально-ориентированных или плотный слой неупорядоченных трубок на поверхности, полностью экранируемой этим слоем. В таком случае приведенное выше рассмотрение почти полностью соответствует наблюдаемым эффектам, за исключением сильного контраста между катализатором и трубками в обратно рассеянных электронах. Интенсивность

обратного рассеяния связана с массой и зарядом рассеивающего ядра. Все катализаторы – железо, никель, кобальт имеют эти параметры много больше аналогичных для углерода и могут быть различены на снимках даже при размерах, меньших документированного разрешения прибора.

2) Микроскопия индивидуальных трубок, выращенных или высаженных из дисперсии на подложки. В частности, в приводимых в данной работе исследованиях, трубки были высажены из дисперсии на поверхность проводящего допированного кремния с естественным оксидным слоем. Даже при разрешении прибора на уровне 5-10 нм, могут быть различены индивидуальные трубки с диаметром около 1 нм, что проверялось с помощью атомно-силовой микроскопии. Качественно понятно, что яркий контраст трубок с фоном подложки связан в этом случае с зарядкой трубки и влиянием этого заряда на поток вторичных электронов из глубины подложки, но количественного описания эффектов в литературе не найдено, хотя снимки со сканирующего микроскопа широко используются в исследованиях.

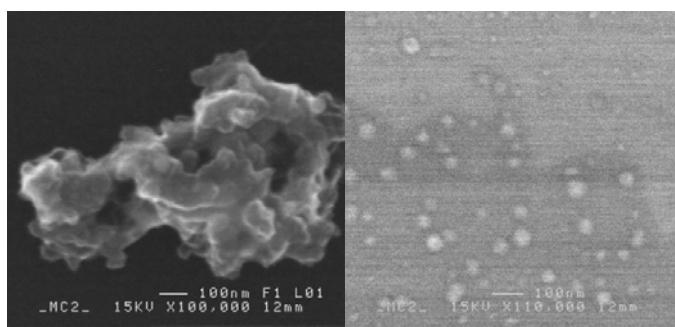


Рис. 15. Изображение сканирующего электронного микроскопа металл-углеродного композита (слева – обратно-рассеянные электроны, справа – вторичные электроны).

ОПЭМ является идеальным методом для исследования единичного нанообъекта, и даёт слабое представление о материале образца в целом. С помощью просвечивающего микроскопа, можно легко определить линейные размеры объекта. РЭМ искажает размеры

нанотрубок, чётко выделяя их от общего фона, что является положительным моментом при желании зафиксировать наличие нанотруб в материале. Для получения процентного соотношения состава материала, ни один из данных методов не пригоден, так как эти методы дают информацию о малой части образца. (ОПЭМ – локальная область, РЭМ – поверхностный слой). Получение данной информации возможно с помощью метода комбинационного рассеяния и термогравиметрического анализа.

1.9.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Методы комбинационного (Рамановского) рассеяния широко распространены для анализа углеродных нанотруб. Основа метода заключается в исследовании изменения частоты падающего света, связанном с колебательными переходами в молекуле или кристалле. Измеряя величину сдвига частот линий – спутников, можно восстановить структуры групп атомов входящих в состав исследуемых объектов. В случае углеродных нанотруб информативными являются линии соответствующие колебаниям в графитовой плоскости G (1580 см^{-1}) и D (1350) пики, G – графитовый пик, D – пик проявляющийся в связи с наличием дефектов в графеновых плоскостях и конечным размером кристаллов. Соотношение интенсивностей D и G линий позволяет судить о степени графитизации образца и, в совокупности с другими методами исследования, дает информацию о качестве углеродных нанотруб. Для однослойных углеродных нанотруб характерны также колебательные переходы с частотами в диапазоне $100 - 400\text{ см}^{-1}$ (радиально-полносимметричное колебание – radial breathing mode - RBM), однозначно определяющие диаметр и хиральность углеродных нанотруб. В настоящий момент существует база данных для энергий возбуждения однослойных труб в зависимости от их хиральности (табл. 1).

(n,m)	$d_t(\text{nm})$	θ	$\omega_{\text{RBM}}(\text{cm}^{-1})$ Exp. 2
(12,0)	0.95	8.2	259
(9,9)	1.24	30	201
(12,6)	1.26	19.1	196
(16,1)	1.31	3	192
(14,8)	1.53	21.1	161
(17,2)	1.44	5.5	172
(11,5)	1.13	17.8	221
(11,4)	1.07	14.9	230
(10,5)	1.05	19.1	236
(11,3)	1.01	11.7	252
(12,1)	0.99	4.0	253
(7,6)	0.86	27.5	277
(7,5)	0.83	24.5	288
(14,6)	1.41	17.0	173
(11,9)	1.38	26.7	180
(13,6)	1.34	18.0	186
(15,2)	1.28	6.2	194
(18,4)	1.61	11.9	154
(15,7)	1.55	18.1	162
(20,0)	1.59	0.0	158

Табл.1. Зависимость сдвига спектральной линии от диаметра нанотруб [40].

В литературе приводится ряд эмпирических формул для определения зависимости ω_{rbm} от радиуса нанотрубок, дающие близкие зависимости, наиболее часто используемая аппроксимация экспериментальных результатов: $\omega_{\text{rbm}} = 248/d_{\text{nt}}$ [41,42].

Глава 2. Влияние разделения фаз в сплаве Fe-18Cr-10Ni (нержавеющей стали) на каталитическую активность при синтезе углеродных нановолокон

Углеродные нановолокна, как и углеродные нанотрубки привлекают исследователей своими уникальными свойствами, такими как химическая стабильность, высокая механическая прочность, электропроводность, теплопроводность. Высокий коэффициент отношения линейных размеров и малый диаметр этих структур делает перспективным их применение в качестве модификаторов различных материалов, таких как полимеры, керамика, цементы и пр. [43-49]. Малые добавки углеродных наноструктур позволяют изменять прочность, тепло- и электропроводность материалов [45-50]; оптические свойства – вращение плоскости поляризации, нелинейное поглощение света. Углеродные нановолокна уступают нанотрубкам в прочности [50], но обладают большим количеством дефектов на поверхности, что снижает их прочность, но облегчает создание химических связей в композитах [51]. Основным методом синтеза нановолокон является каталитическое разложение углеводородов [52-59]. Наиболее эффективными катализаторами для синтеза углеродных нановолокон являются сплавы никеля и железа, причем скорость роста, диаметр и структура волокон зависят от соотношения металлов катализатора [54,56-58]. Добавка в сплав некаталитически активных металлов (Al, Cu), может увеличивать скорость диффузии углерода и скорость роста наноструктур [2,60]. Температурный диапазон синтеза нановолокон шире, чем для нанотрубок [54,56], и, вследствие их большего диаметра, требования к параметрам частиц катализатора менее жесткие, это позволяет достигать больших массовых выходов [53,55,57].

Большинство известных металлов и сплавов представляют собой не монокристаллическую структуру, а состоят из макроскопических зерен размерами 5 – 50 мкм. Размеры и химический состав зерен зависят от способов получения металлов и сплавов и методов последующей обработки. Такая структура металлических сплавов позволяет

использовать их в качестве каталитической поверхности при пиролизе углеводородов в графитовые структуры с характерным масштабом порядка размера зерен металла. В настоящий момент существуют различные технологии обработки металлов позволяющие изменять размер зерен, такие как: интенсивная пластическая деформация (кручением под высоким давлением [61] или равнональным угловым прессованием [62]); всесторонняя ковка [63]. Наибольшей каталитической активностью при пиролизе углеводородов должны обладать сплавы на основе железа и никеля. В работах [64-67] показано, что на различных типах нержавеющей сталей углеродный депозит имеет структуру волокон диаметром от нескольких десятков нанометров до микрон.

Широкий спектр параметров, определяющий морфологию и скорость синтеза углеродных нановолокон не позволяет построить полную количественную модель процессов, протекающих при росте углеродных наноструктур. Основным методом исследования этих процессов в настоящее время является феноменологический подбор параметров и оптимизация процессов на основе грубых качественных моделей. В данной работе проведено изучение возможности синтеза углеродных нановолокон на нержавеющей стали 12X18H10T. 12X18H10T - аустенитная сталь, представляющая собой твёрдый раствор легирующих элементов в гранцентрированной модификация железа (γ - фаза). Основные элементы сплава Fe (68%), Ni(10%), Cr(18%). Микроструктура стали представляет равноосные рекристаллизованные зерна размером 20-50 мкм.

2.1 Экспериментальная установка

Экспериментальная установка (Рис. 16) состоит из теплоизолирующего корпуса, в котором находится прогреваемая цилиндрическая вакуумная камера из нержавеющей стали (12X18H10T). Температурный режим задается с помощью микропроцессорного терморегулятора. В рабочей зоне реактора расположены два охлаждаемых ввода: один для

охлаждения смеси на выходе, другой – для ввода газа в зону синтеза, минуя область переходных температур.

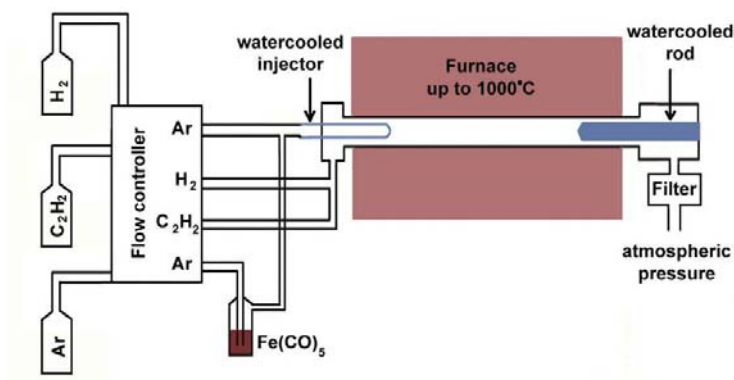


Рис. 16. Схема экспериментальной установки.

После предварительной откачки форвакуумным насосом, камера заполняется аргоном до атмосферного давления и прогревается до необходимой температуры при постоянном потоке аргона. При достижении нужной температуры подается рабочая смесь (Ar+H₂+C₂H₂). Состав смеси и расход регулируется с помощью электронного расходомера. В установке предусмотрена возможность синтеза наноструктур в газовой фазе, для чего малая парциальная доля аргона пропускается через емкость с жидким пентакарбонилем железа (Fe(CO)₅) при 0 °С. При разложении паров пентакарбонила, в горячей зоне реактора, происходит формирование кластеров железа, которые служат катализатором для синтеза углеродных наноструктур. Ввод газов в рабочую область осуществлялся либо непосредственно потоком в трубе, либо через охлаждаемый ввод. После синтеза установка охлаждалась, материал собирался со стенок реактора и фильтра на выходе камеры. Анализ синтезированного материала проводился с помощью просвечивающего (JEM 2010) и сканирующего (JSM 6700F) электронных микроскопов.

В этой главе исследовано влияние температуры, процентного содержания ацетилена в смеси, величины расхода газов и способа подачи, отжига подложки. Кроме того, проведены исследования структур, формирующихся при добавлении пентакарбонила железа в рабочую смесь газов.

2.2 Материал, осаждающийся на стенках реактора

Материал, собранный со стенок реактора практически не изменял свою структуру, при изменении состава и расхода смеси, и состоял из углеродных нановолокон и аморфного углерода (Рис. 17).

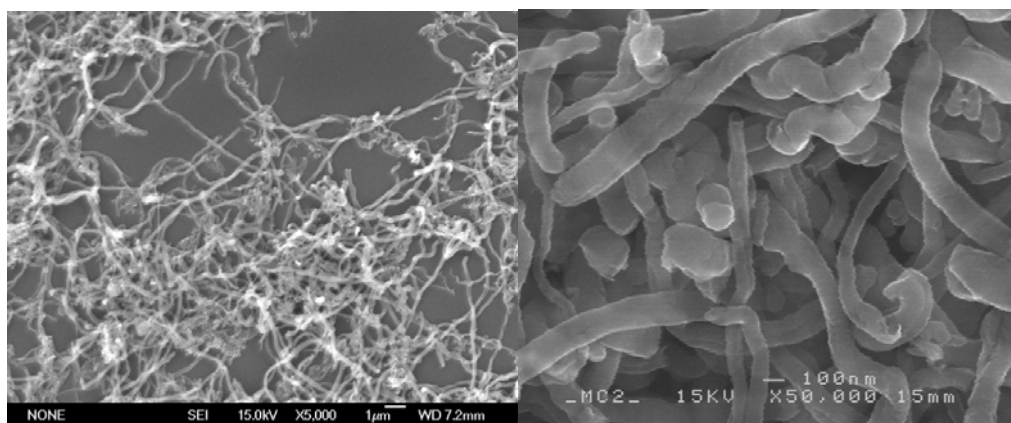


Рис. 17. Углеродные нановолокна. Сканирующий электронный микроскоп.

На Рис. 18 представлено изображение углеродного нановолокна, полученное на просвечивающем электронном микроскопе, синтезируемого в наших условиях. Волокна представляют собой структуру, собранную из графитовых слоев, свернутых в конус. Поверхностные слои графита практически параллельны оси волокна. Это позволяет предположить, что их рост происходит уже после образования центральной части (Рис. 18).

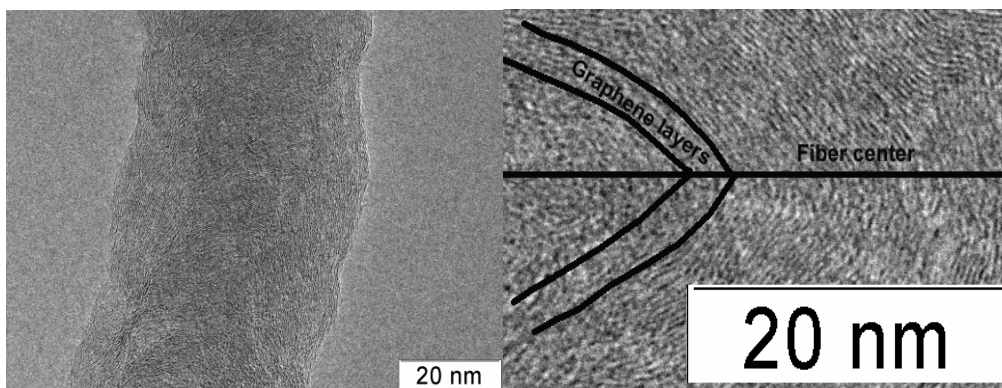


Рис. 18. Углеродное нановолокно. Просвечивающая электронная микроскопия.

2.3 Влияние предварительного отжига материала на скорость синтеза углеродных наноструктур

Рост углеродных нановолокон на поверхности нержавеющей стали связан с наличием неоднородностей, обладающих различной каталитической активностью при пиролизе углеводорода. Формирование каталитических центров на поверхности стали связано с перераспределением элементов сплава при отжиге в атмосфере углеводородов. В работе проведены контрольные эксперименты по синтезу углеродных нановолокон на подложках помещенных в реактор с кварцевыми стенками. На Рис. 19 представлены результаты синтеза для двух подложек. Левая – не отожженная подложка после 10 минут синтеза. Правая – подложка после 10 минут синтеза, предварительно находившаяся в реакторе при условиях синтеза 2 часа (очистка подложки проводилась в ультразвуковой бане в ацетоне).

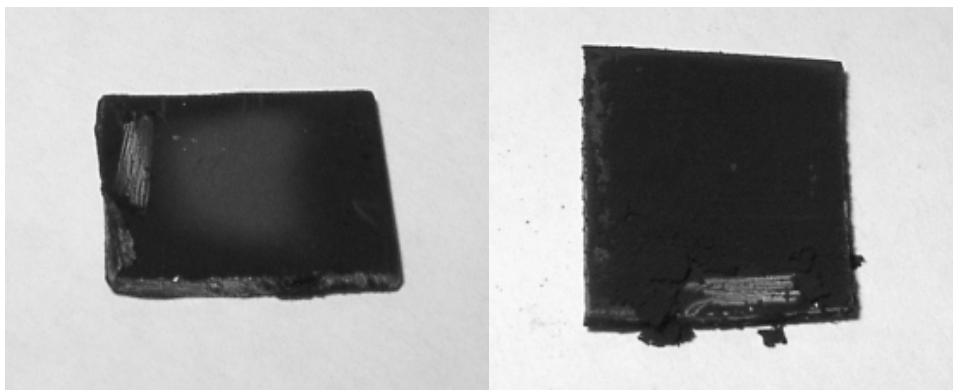


Рис. 19. Подложки из стали 12Х18Н10Т после 10 минут пребывания в рабочей зоне реактора. Слева – без предварительного отжига, справа – после отжига в течение 2 часов.

Видно, что повторный синтез на подложке идет более эффективно. Анализ структур, образующихся на подложках, в обоих случаях не выявил различия в размерах и структуре волокон. Задержка в росте нановолокон при первичном синтезе связана, видимо, с длительностью диффузных процессов при формировании каталитических областей. При дальнейших экспериментах в качестве каталитической поверхности использовались стенки реактора.

2.4 Влияние температуры синтеза

Процентное содержание аморфного углерода варьировалось в зависимости от температуры синтеза (Рис. 20).

Максимальное качество углеродных нановолокон достигается при температурах 600 – 800 С. При более низких температурах нет полного разложения углеводородов, а при высоких происходит некаталитический пиролиз с образованием крупных частиц графита и аморфного углерода.

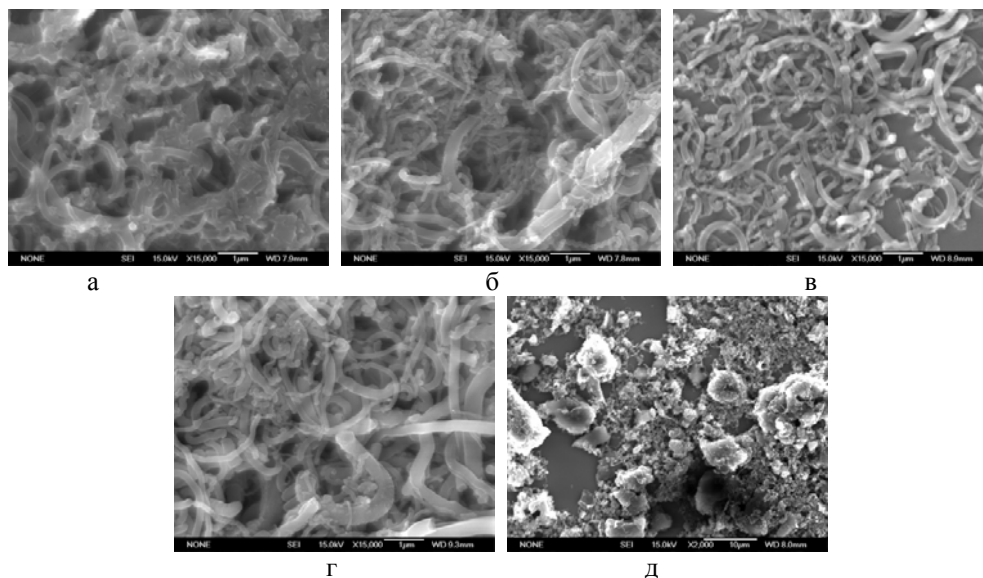


Рис. 20. Материал, синтезированный при различных температурах, а – 500, б – 600, в – 700, г – 800, д – 900 °С. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе.

2.5 Процент переработки углеводородов

Проведено исследование качества синтезируемого материала, собранного со стенок реактора, и процента переработки углеводорода в углеродные наночастицы в зависимости от состава смеси (соотношение углеводород/буферные газы), температуры синтеза и количества вводимого катализатора. Полученная зависимость количественного выхода углеродных нановолокон от температуры синтеза приведена на Рис. 21б. По вертикальной оси отложена масса собранного углеволокна, нормированная на массу углерода, содержащегося в ацетилене, пропущенном через реактор за время работы. Как видно из графика, в максимуме (около 700 °С) достигается полная переработка ацетилена в наноструктурированный углерод.

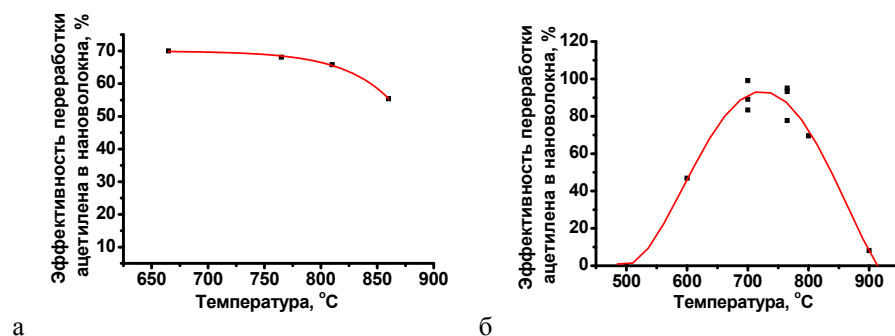


Рис. 21. Процент переработки ацетилена в углеродные наноструктуры при различных температурах. а) расходы газов $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{Fe}(\text{CO})_5) - 300/100/10/0 \text{ см}^3/\text{мин}$, б) Расходы $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{Fe}(\text{CO})_5) - 486/260/76.6/0 \text{ см}^3/\text{мин}$.

2.6 Зависимость массового выхода от времени

Проведено исследование зависимости массового выхода для фиксированной температуры и парциального состава (Рис. 22). Линейная зависимость массового выхода и независимость распределения от времени синтеза позволяет предположить, что механизмы реакции не меняются со временем и связаны, в основном, с процессами на поверхности металла, а не на поверхности углеродных новообразований, которая увеличивается со временем синтеза монотонно.

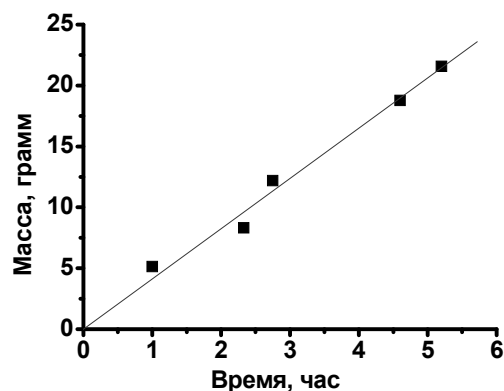


Рис. 22. Зависимость массового выхода углеродных нановолокон от времени синтеза.

Расходы $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{Fe}(\text{CO})_5) - 486/260/76.6/0 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Кроме того структуры, растущие на каталитической поверхности, не влияют на скорость каталитического пиролиза ацетилена.

2.7 Статистические исследования параметров углеродных нановолокон синтезированных при различных условиях

Для выяснения роли различных параметров в синтезе нановолокон, проведено статистическое исследование среднего диаметра формирующихся углеродных нановолокон в зависимости от температуры, парциальной концентрации ацетилена в смеси и времени работы реактора. Проводилось также исследование со введением дополнительного катализатора в виде паров пентакарбонила железа. Информация, полезная для определения механизма роста углеродных нановолокон, может быть получена из зависимости диаметра волокон от температуры и функции распределения нановолокон по размеру (Рис. 23). На левом рисунке экспериментальные точки показаны с двумя типами разбросов. Более широкий характеризует ширину функции распределения для каждой температуры (типичный пример распределения приведен на Рис. 23б), более маленький разброс показывает точность

определения среднего, полученного из статобработки нескольких образцов, полученных в одних условиях. Несмотря на широкую функцию распределения, полученная зависимость среднего размера от температуры является статистически значимой и должна учитываться при анализе данных. Следует отметить, что максимум количественного выхода и максимум среднего размера приходятся на близкие, но все же различные температуры.

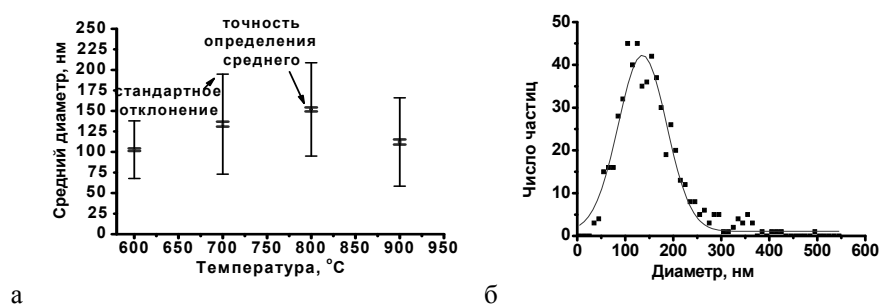


Рис. 23. а) Зависимость среднего диаметра синтезируемых нановолокон от температуры. б) пример распределения диаметра нановолокон при температуре 700°C, сплошная линия – нормальное распределение. Расходы $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{Fe}(\text{CO})_5)$ – 486/260/76.6/0 $\text{см}^3/\text{мин}$.

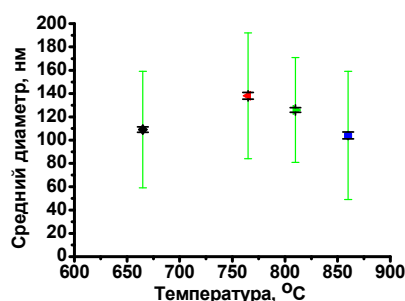


Рис. 24. Зависимость среднего диаметра синтезируемых нановолокон от температуры при расходах $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2/(\text{Ar}+\text{Fe}(\text{CO})_5)$ – 300/100/10/5 $\text{см}^3/\text{мин}$.

На Рис. 25 приведены временная зависимость размеров частиц, и зависимость диаметра нановолокон от процентного содержания ацетилена в смеси. Видно, что изменение диаметра лежит в пределах погрешности.

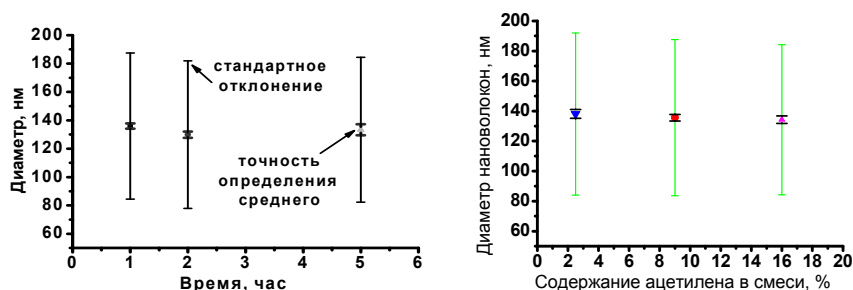


Рис. 25. а) Зависимость диаметра углеродных нановолокон от времени синтеза. б)

зависимость диаметра углеродных нановолокон от содержания ацетилена в смеси.

2.8 Различные содержания пентакарбонила в смеси

Экспериментально зафиксировано, что изменение количественного содержания пентакарбонила в смеси приводит к изменению массового выхода материала, осаждающегося на фильтре и охлаждаемом вводе, и не влияет на количество материала, образующегося на стенках реактора. В случае отсутствия паров пентакарбонила в смеси газов, материал осаждался только на стенках реактора. Следовательно, наличие катализатора влияет на процессы, протекающие в газовой фазе, и практически не влияет на пиролиз ацетилена на поверхности нержавеющей стали. Формирование углеродных наноструктур в потоке происходит на металлических частицах, образующихся из продуктов разложения пентакарбонила. Формирование структур на стенках реактора связано с формированием на поверхности нержавеющей стали каталитически активных центров по отношению к разложению углеводорода.

2.9 Структура материала, образующегося в газовой фазе

При наличии в смеси газов паров пентакарбонила железа, углеродная сажа осаждалась не только на стенках нержавеющей трубы, но и на фильтре, расположенном на выходе реактора. Материал, осаждавшийся на фильтре, состоял из инкапсулированных частиц катализатора (железа), аморфного углерода и углеродных нанотрубок. Распределение частиц по размерам хорошо описывается логнормальной функцией распределения, что соответствует атомарной агломерации железа. Средний размер частиц 2,8 нм (Рис. 26).

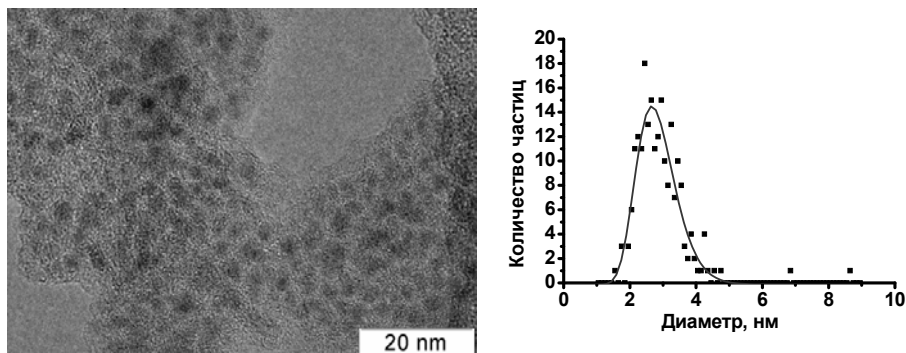


Рис. 26. а) Слева – ПЭМ изображение материала. б) Справа – распределение частиц катализатора по размерам, линия – логнормальное распределение.

2.10 Различные вводы газов. Охлаждаемый ввод $\text{Ar} + \text{Ar/Fe(CO)}_5$ либо $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar/Fe(CO)}_5$

При различном вводе рабочих газов, возможны различия в формировании наноструктур в расширяющемся потоке на начальном этапе синтеза, до установления термического равновесия в общем газовом потоке. При подаче газа через охлаждаемый ввод, кроме того что газ имеет более низкую температуру, скорость газа в струе гораздо выше за счет малого диаметра вводного отверстия. Так, в случае с охлаждаемым вводом аргона, скорость газа в расширяющейся струе около 50 м/с, при скорости внешнего потока 0,5 м/с; при охлаждаемом вводе водорода с ацетиленом скорость газа в струе 25 м/с при скорости внешнего потока 1 м/с. Полное разложение пентакарбонила происходит при температуре около 200 °С, далее идет формирование каталитических частиц из атомарного железа. При вводе пентакарбонила

с потоком смеси водорода и ацетилена, формирование металлических кластеров происходит в среде углеводородов, что приводит к раннему образованию различных карбидов и возможному зауглероживанию поверхности кластеров на начальном этапе. При анализе продуктов реакции, осажденных на фильтре при различных вводах газов, отличий в параметрах наночастиц и концентрации углеродных нанотрубок – не обнаружено. Таким образом, можно утверждать, что характерное время установления термодинамического равновесия в потоке, меньше характерных времен реакций, протекающих в газовой фазе.

2.11 Термогравиметрический анализ материала

Для количественного анализа состава материала, собранного со стенок реактора и фильтра, проведен термогравиметрический анализ образцов. Анализ проводился в кислородной атмосфере на дериватографе STA 449 C. На основании динамики окисления материала, можно сделать выводы о процентном содержании углеродных структур различных типов. Результаты анализа представлены на Рис. 27.

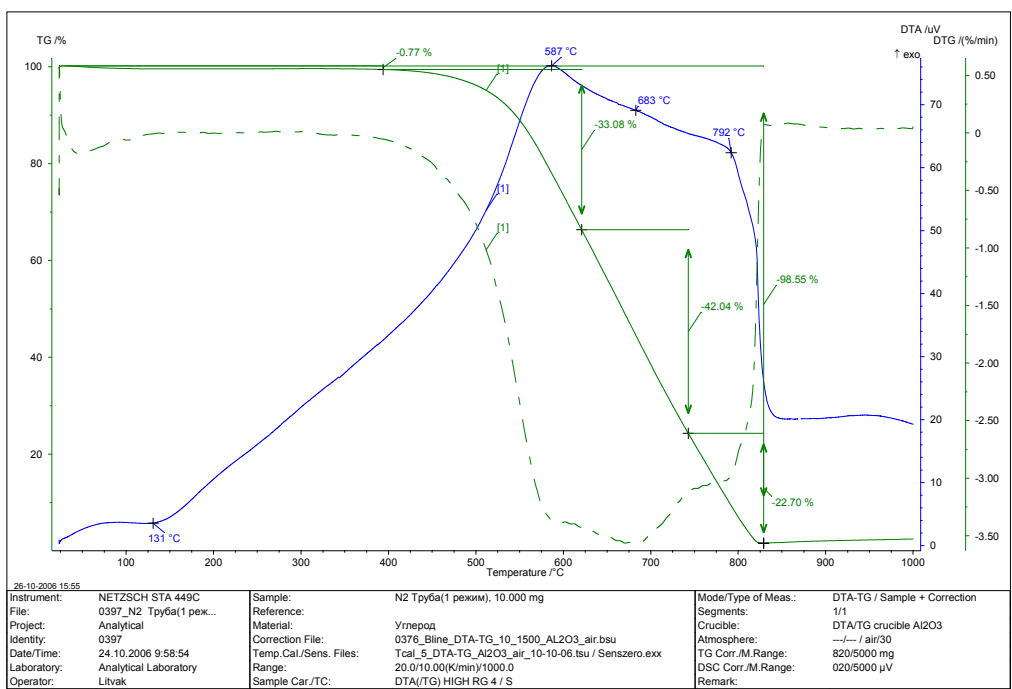


Рис. 27а. ТГА анализ материала, осаждающегося на стенках реактора.

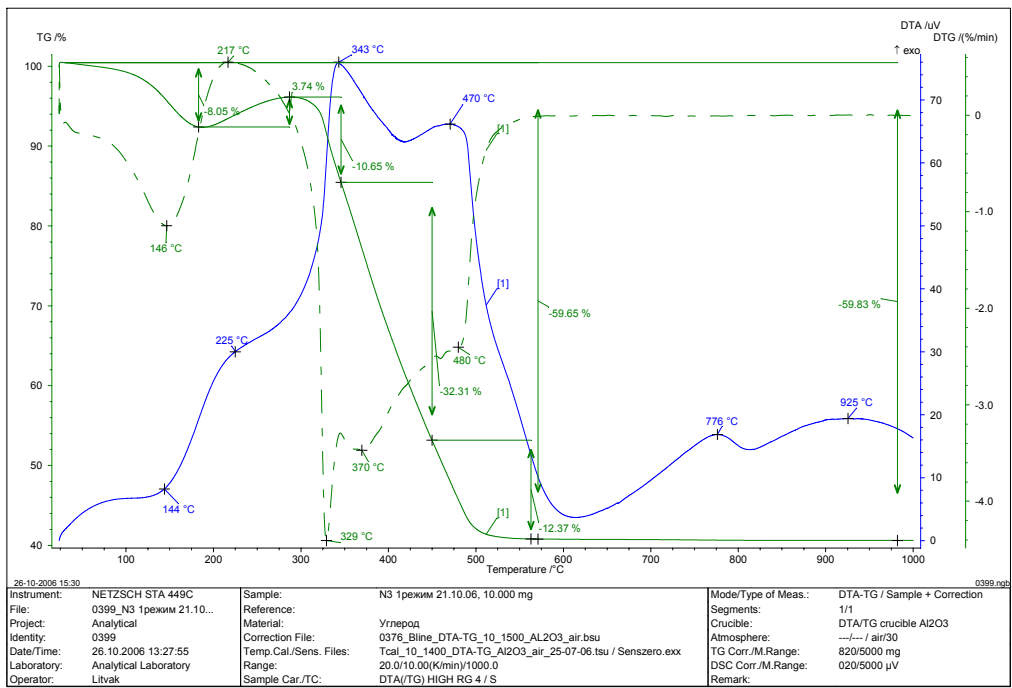


Рис. 27б. ТГА анализ материала, осаждающегося на фильтре.

На основании полученных данных можно заключить, что окисление углеродных наноструктур, растущих на стенках реактора, происходит при температурах в диапазоне 500 – 800 °С, что соответствует температурам горения углеродных волокон, многослойных и однослойных нанотруб и графита [68]. В случае материала с фильтра, наиболее интенсивное окисление происходит при температурах 200 – 600 °С, что соответствует горению аморфного углерода, мелких незамкнутых графитовых фрагментов и фуллереноподобных структур [69]. При отжиге до 1000 °С происходит полное окисление углерода, находящегося в образце. Остаточная масса, в нашем случае, состоит из оксида железа Fe_2O_3 . Таким образом, полное содержание железа в наших образцах, для материала с фильтра – около 40 % по массе, для материала со стенок реактора – не более 1,5%.

Также было проведено исследование изменения массы материала после травления в смеси азотной и соляной кислоты (1:3 царская водка). В данном случае растворялись только частицы металла катализатора, не покрытые углеродными оболочками. Общее содержание металла в материале со стенок реактора – 0,86 % (из них Fe – 0.80%, Ni – 0.06%); с фильтра – 2,8% (Fe – 2.8, Ni – 0,002). Данные по содержанию металла в материале со стенок реактора хорошо согласуются с результатами термогравиметрического анализа, различие в массах соответствует увеличению массы при ТГА вследствие окисления металла. В материале, осевшем на фильтре, основная доля металла находится в инкапсулированном в графитовые оболочки виде.

2.12 Фазовый состав нержавеющей стали и его влияние на каталитическую активность при разложении ацетилена

При взаимодействии ацетилена с поверхностью нержавеющей стали, молекулы газа адсорбируются с выделением молекулярного водорода, далее растворенный углерод диффундирует вглубь металла. Углерод, входящий в состав хромоникелевых сталей, может находиться в твердом растворе в виде фаз внедрения или в составе карбидов или карбонитридов различной степени дисперсности. Положение фазовых областей на диаграммах состояния хромоникелевых сталей с углеродом определено только для немногих систем в виде разрезов тройных систем Fe-Cr-Ni с углеродом (Рис. 28).

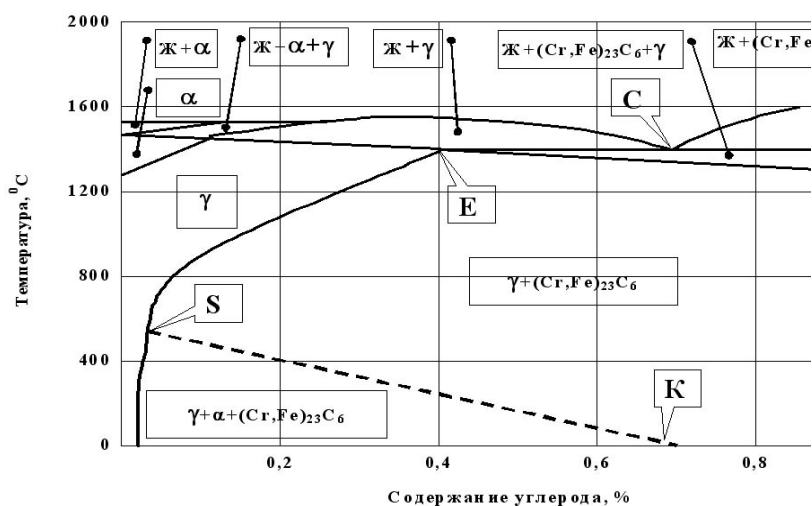


Рис. 28. Псевдобинарная диаграмма состояния системы Fe – 18% Cr – 8% Ni – C с разным содержанием углерода.

Кривая SE ограничивает предел растворимости углерода в аустените. Растворимость углерода в аустените значительно выше чем в α -железе, так как в кристаллической решетке аустенита углерод находится в центре гранецентрированной кубической ячейки, а, в случае феррита, углерод располагается в дефектах решетки. В то же время диффузия углерода в аустените на порядок ниже, за счет более плотной упаковки кристаллической решетки. При

замедленном охлаждении или нагреве в интервале температур 450 – 800 °С перенасыщенный твердый раствор аустенита частично распадается с выделением карбидов. Кинетика выделения определяется диффузионными процессами и зависит от:

1. Содержания углерода и полноты растворения карбидных фаз в стали, зависящих от температуры и длительности нагрева под закалку.
2. Условий старения, температуры, длительности и структурного состояния стали (величины зерна).
3. Химического состава стали.

Растворимость карбидов при комнатной температуре очень мала и, при пересчете на углерод, не превышает 0,02-0,007%. С повышением температуры выше 400 °С подвижность атомов увеличивается, увеличение способности диффузии приводит к образованию и выделению карбидов из твердого раствора. При температурах 400 – 500 °С процесс образования карбидов идет очень медленно и преимущественно по границам зерен. При 600 – 700 °С, по-видимому, скорость диффузии более высокая, отчего карбиды выделяются быстрее, в большем количестве и более крупными зёрнами. При 800 – 900 °С образование карбидов происходит еще быстрее и сопровождается коагуляцией, поэтому число карбидов уменьшается, а размеры их кристаллитов увеличиваются [70].

В работах [60,71] показано, что при термической обработке аустенитной стали в присутствии углеводородов, в поверхностном слое происходит разделение сплава на карбидную (χ фаза M_3C_2) и аустенитную (γ фаза) фазы. Образующиеся фазы ориентированы в одном направлении и имеют протяженную структуру, длиной несколько микрон и шириной 20 – 50 нм. Карбидная χ фаза имеет кристаллическую решетку соответствующую Fe_3C_2 с большим количеством дефектов в направлении ортогональном длинной оси. В нашем случае, наиболее вероятным катализатором для роста углеродных нановолокон является χ фаза. Размер зёрен χ фазы зависит от концентрации элементов сплава и температуры, так как необходимым условием является диффузия Fe и C в карбидную область, Ni в область

аустенита. Концентрации этих металлов в стали 12X18H10T такие же, как и в стали 316L, которые исследовались в [71], температура отжига в [71] – 475 °C. Известно, что при синтезе углеродных нанотрубок, определяющую роль играют частицы катализатора, в большинстве случаев диаметр наноструктур соответствует диаметру каталитической частицы [58,72,73]. В работе были проведены эксперименты при разных составах смеси и различных температурах. Постоянство диаметра нановолокон при различных временах синтеза (Рис. 25а) позволяет заключить, что основным механизмом роста волокон является рост с поверхности частицы катализатора, а не пиролиз углеводорода на внешней поверхности волокон. Слабое влияние температуры на диаметр нановолокон означает, что, при карбонизации аустенитной стали в данном диапазоне температур, размеры образующегося катализатора (χ фазы) изменяются незначительно. Размеры χ фазы могут определяться параметрами первичного отжига поверхности нержавеющей стали и не изменяться при последующих нагревах до более низких температур. Первичный отжиг проводился при температуре 765 °C. Максимальная температура, при которой проводились эксперименты 900 °C. При данной температуре количество нановолокон очень мало в этих условиях основным процессом становится некаталитический пиролиз углеводорода с образованием графита (Рис. 20д). Во всех экспериментах было обнаружено, что средний диаметр нановолокон лежит в пределах 100 – 150 нм (Рис. 23а), в результате чего можно сделать заключение о размере частиц χ фазы на поверхности нержавеющей стали после её отжига в присутствии углеводородов. Большие чем в [60,71] размеры, возможно, связаны с более высокой температурой отжига. При первичном использовании нержавеющей стали в качестве катализатора, количество синтезируемого материала значительно меньше, чем в последующих экспериментах. Причиной задержки роста нановолокон может быть процесс формирования каталитической фазы.

Процент переработки ацетилена в углеродные наноструктуры сильно зависит от температуры синтеза (Рис. 21) и соотношения буферные газы/углеводород. В ходе

исследования было определено, что наиболее оптимальное соотношение газов для достижения максимального массового выхода материала $\text{Ar}, \text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2 - 10:1$. Температура синтеза определяет скорость диффузии углерода в металле катализатора. В исследуемом процессе оптимальное соотношение скорости диффузии углерода в металле и подвода углерода из газовой фазы (при соотношении $\text{Ar}, \text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2 - 10:1$) реализуется при $700 - 750^\circ\text{C}$. Процент переработки углеводорода в углеродные нановолокна достигает при этом практически 100%. При увеличении процентного содержания ацетилена в смеси, массовый выход не изменяется, избыточный углерод в газовой фазе формирует тяжелые углеводороды, которые осаждаются в холодных областях реактора. Данная кинетика реакции (отсутствие зауглероживания поверхности катализатора и отсутствие зависимости каталитической активности от времени) противоречит данным по синтезу углеродных наноструктур на катализаторе, нанесенном на поверхность подложки [74] и свободных частицах катализатора.

На изображениях сканирующего и просвечивающего электронного микроскопа на концах углеродных нановолокон не замечено частиц металла, что говорит о том, что рост происходит с поверхности стали, без отрыва частиц катализатора.

Постоянную во времени скорость роста и отсутствие эффекта дезактивации катализатора из-за отлагающегося на поверхности пироуглерода [1], даже при повышенных содержаниях углеводорода в смеси можно объяснить механизмом диффузии углерода к металлу катализатора. Углеводороды разлагаются на поверхности металлического сплава, и затем углерод диффундирует в каталитически активную область. Из-за низкой скорости диффузии в аустените углерод диффундирует либо по границе зерен в области скопления дислокаций, либо по границе контакта двух фаз. В данном механизме скорость роста регулируется только скоростью диффузии углерода в карбидную фазу и не зависит от потока углеводорода на поверхность. Вводимые с потоком газа частицы катализатора при данных условиях были полностью покрыты графитовыми оболочками (Рис. 26а).

В условиях данного эксперимента параллельно протекают две реакции: разложение ацетилена на поверхности стенок реактора и реакция разложения ацетилена на образующихся в горячей зоне кластерах железа. Продуктами реакции в объеме являются аморфный углерод, инкапсулированные кластеры железа, со средним размером 2,9 нм (Рис. 26б) и многослойные углеродные нанотрубки. Полученные частицы железа в углеродной матрице, после предварительного травления в водороде либо аммиаке возможно в последствии использовать в качестве катализатора для синтеза углеродных нанотрубок. Во втором процессе продукты реакции – углеродные нановолокна, катализатором роста для которых является модифицированная при отжиге поверхность нержавеющей стали.

2.13 Выводы

В работе обнаружено, что поверхность аустенитной стали (12X18H10T) является эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон методом термического каталитического разложения ацетилена. Исследованы параметры синтезируемых волокон при различных температурах и составах смеси. Показано, что существуют оптимальные условия, при которых происходит полная переработка углеводорода в нановолокна. На основании анализа экспериментальных и литературных данных, сделано предположение о том, что поверхность аустенитной стали становится эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон вследствие разделения карбидной и аустенитной фаз при термической обработке.

1. Показано, что поверхность аустенитной стали становится эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон вследствие разделения карбидной и аустенитной фаз при термической обработке.

2. Развита методика синтеза углеродных нановолокон методом каталитического разложения ацетилена с использованием в качестве катализатора поверхности аустенитной нержавеющей стали, модифицированной термической обработкой.

3. Средний диаметр синтезируемых волокон на 12X18H10T 100 – 150 нм, что определяется размером зёрен одной из металлографических фаз.

Глава 3. Формирование металлических кластеров в газовой фазе в условиях синтеза углеродных нанотрубок.

Одним из факторов, который определяет развитие методов синтеза наночастиц металлов в настоящее время, является высокая каталитическая активность таких частиц для синтеза углеродных нанотрубок и нанопроводов (вискеров) другого состава. При этом каталитическая активность таких частиц повышается не только за счет увеличения свободной поверхности, но и вследствие изменений электронной структуры, при изменении размеров в нанометровом диапазоне. В частности, при каталитическом синтезе углеродных нанотрубок, важной задачей является создание каталитических центров, на которых будет происходить пиролиз углерода из газовой фазы в графитоподобные структуры. Параметры каталитических частиц влияют на скорость и механизм образования углеродных наноструктур. В работах [73,75-77] показано определяющее влияние размера катализатора на диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок. Каталитически активными для синтеза углеродных нанотрубок являются металлы VIII группы Fe, Co, Ni и их карбиды. Основные методы подготовки каталитических частиц заключаются либо в предварительном создании закрепленных на различных матрицах кластеров металла, либо путем конденсации в газовой фазе [78]. Источником атомарного металла в случае синтеза методом термического разложения углеводородов являются продукты разложения металлоорганических соединений или солей металлов. В данной работе частицы катализатора формируются при термическом разложении металлоорганических соединений непосредственно на входе в рабочую (горячую) зону реактора. В этом случае размер частиц определяется давлением в камере, температурами синтеза и входящего потока газов, молекулярным составом газовой смеси. При синтезе углеродных нанотрубок методом термического разложения, процесс конденсации металлических частиц из паров металлов, вводимых в общий газовый поток, происходит в углеводородной среде, что приводит к насыщению углеродом и активному образованию различных карбидов на поверхности и в объеме частицы, в том числе и к

инкапсуляции металлического кластера графеновыми слоями, что предотвращает последующую коагуляцию кластеров [79]. В этой главе представлены результаты экспериментального исследования функции распределения металлических частиц по размерам и оценка влияния размера частиц на их каталитическую активность для синтеза углеродных нанотрубок при термическом каталитическом разложении углеводородов.

3.1 Экспериментальная установка

Эксперименты проведены на установке для синтеза углеродных нанотрубок (Рис. 29). В прогреваемый цилиндрический реактор (1) подается смесь газов (Ar , H_2 , C_2H_2). Ацетилен, продувается через жидкий пентакарбонил железа (6), увлекаая за собой испарившиеся молекулы. При повышении температуры газа, пентакарбонил железа ступенчато теряет карбонильные группы (CO), далее идет конденсация металлических кластеров. В горячей зоне (1) происходит каталитическое разложение молекул ацетилена на поверхности металлических частиц. Откачка осуществляется через фторопластовый фильтр (диаметр пор 1 мкм) расположенный на выходе катода.

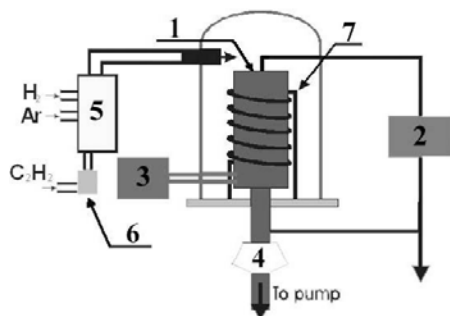


Рис. 29. Экспериментальная установка.

Осажденный на фильтре материал анализируется на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах (TEM – JEM 2010/SEM – JSM 6301F) и с помощью комбинационного рассеяния (на микроскопе inVia Renishaw с длиной возбуждающих волн 488, 514, 568, 785 нм), после диспергирования в органическом растворителе.

3.2 Формирование каталитических частиц при синтезе углеродных нанотрубок

Среди основных параметров определяющих процесс роста кластеров можно выделить: начальную концентрацию атомарного железа, время нахождения в горячей зоне, подвижность образующихся частиц и плотность потока углерода на растущую частицу. Эти факторы могут оказывать взаимно противоположное воздействие на процесс формирования кластеров при изменении давления. Так, повышение давления при неизменном расходе, приводит к росту времени нахождения в горячей зоне и увеличению концентрации атомов железа, т.е. способствует возникновению более крупных кластеров. В то же время, с ростом давления, падает диффузия и возрастает зауглероживание поверхности кластеров, затормаживая их рост. Таким образом, априорно трудно предсказать влияние давления на характерный размер кластера железа.

После предварительных оценок размера образующихся кластеров на основе максимального количества столкновений атома металла за время пребывания в горячей зоне реактора, с учетом обеспечения параметров соответствующих синтезу углеродных нанотрубок (температура соотношение газов, расходы), были проведены эксперименты при давлении от 15 до 70 тор в режиме термического разложения углеводородов. Расходы газов во всех экспериментах были одинаковы: Ar – 65 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту), H₂ – 15 sccm, C₂H₂ – 20 sccm, температура 1100 К.

3.3 Результаты экспериментов

Исследования материала методами просвечивающей электронной микроскопии показало, что диапазон размеров метал-углеродных частиц, образующихся в условиях термического разложения, лежит в пределах 2-4 нм (Рис. 30).

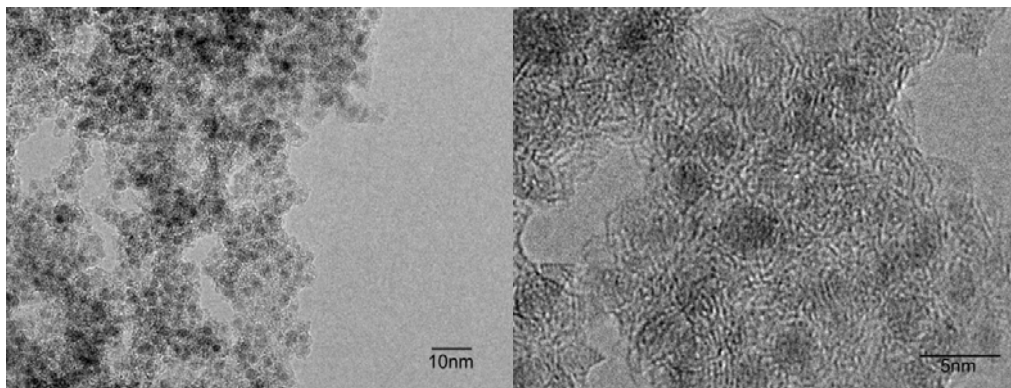


Рис. 30. Металлические частицы, инкапсулированные в фуллереноподобные структуры.

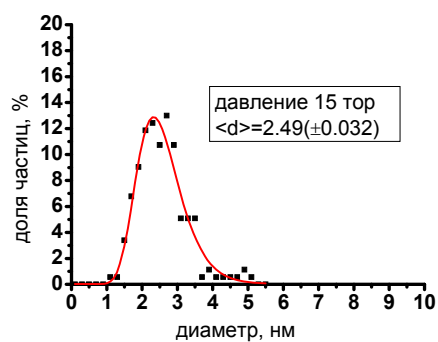
Просвечивающий электронный микроскоп.

Измерение функции распределения металлических частиц по размерам проводилось путем статистической обработки большого набора изображений просвечивающего электронного микроскопа. Величина выборки составляла около 500 частиц. Полученные данные хорошо описывались логнормальным распределением, что соответствует функции распределения кластеров по размерам при агломерации в газовой фазе.

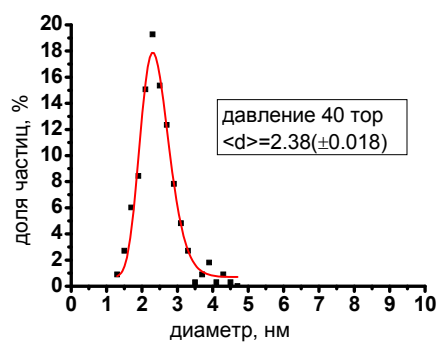
3.4 Функция распределения кластеров железа по размеру

Распределение металлических частиц по размеру, для различных давлений при совместном термическом разложении пентакарбонила железа и ацетилена приведено на Рис. 31.

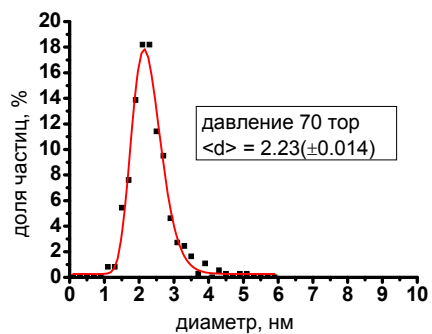
На основании полученных данных можно заключить, что средний диаметр частиц, инкапсулированных в графеновую оболочку, слабо зависит от давления смеси в камере и составляет 2.2 – 2.5 нм. При повышении давления наблюдается незначительное уменьшение среднего диаметра частиц, притом, что время синтеза и давление изменяются в пять раз.



а



б



в

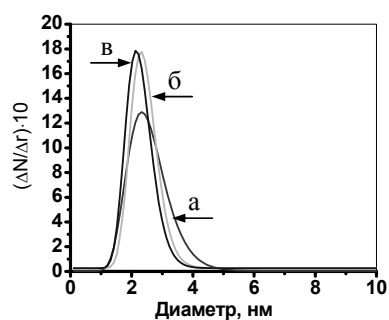


Рис. 31. Распределение частиц катализатора по размерам при различных давлениях (сплошная линия – логнормальное распределение).

3.5 Обсуждение результатов

Фазовое состояние каталитических частиц в процессах синтеза углеродных наноструктур до сих пор является предметом дискуссий, ввиду трудностей прямого экспериментального исследования и важности этого вопроса для описания процесса. Известно, что при уменьшении размера металлического кластера температура плавления значительно падает. На Рис. 32 приведена зависимость температуры плавления железных кластеров от размера, полученная методом молекулярной динамики [80].

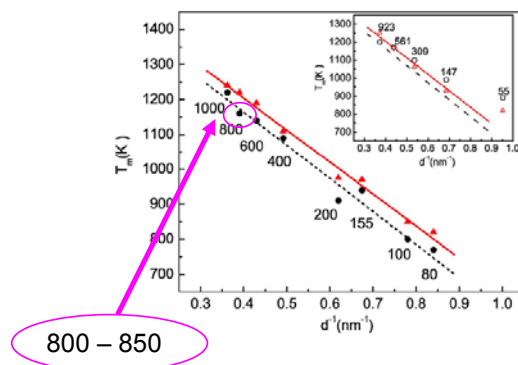


Рис. 32. Зависимость температуры плавления кластеров железа от диаметра. Кружки для свободных частиц, треугольники для частиц на химически инертной подложке.

В исследованиях [81-82] показано, что каталитическая активность металлических кластеров при разложении углеводородов выше в случае, когда точка плавления металлической частицы ниже температуры синтеза. Это связано, прежде всего, с увеличением растворимости и скорости диффузии атомов углерода в металле. Коэффициент диффузии при переходе из жидкого в твердое состояние уменьшается на три порядка при 1000 К [83]. Кроме того, наличие в металлическом кластере растворенного углерода меняет его температуру плавления [80], что находится в соответствии с диаграммой фазового состояния сплава Fe-C [84] (Рис. 33а). На Рис. 33а представлена фазовая диаграмма для объемного материала, температура плавления в точке эвтектики соответствует 1420 К. В случае частиц малого размера температура фазового перехода понижается, также

понижается и концентрация углерода в эвтектической точке. На основании численных расчетов [80], при аппроксимации данных для наших условий, можно построить зависимость температуры плавления от концентрации углерода при диаметре частицы 2,5 нм, (Рис. 33б).

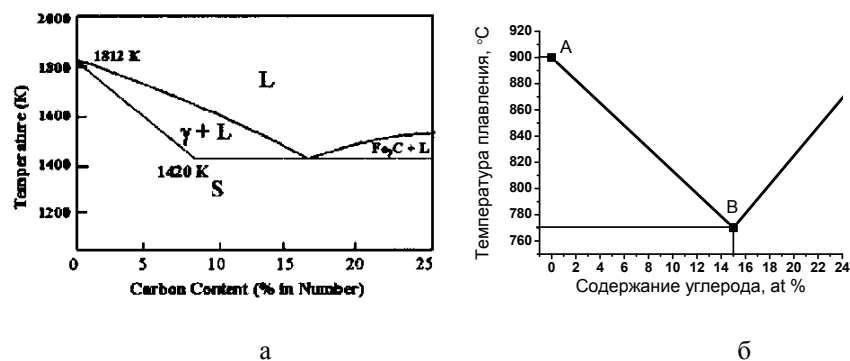


Рис. 33. Фазовая диаграмма системы железо – углерод. а) объемный материал, б) частица диаметром 2,5 нм.

При увеличении размера металлической частицы, участок АВ (Рис. 33б) смещается в область увеличения температуры и концентрации углерода, приближаясь к линии ликвидуса для объемного материала. При температуре синтеза 770 °С параметры системы отображаются точкой В. При дальнейшем увеличении размера Fe-C кластера происходит фазовый переход с выделением графитовых структур на поверхности, что приводит к инкапсуляции частицы и “замораживанию” её размера. На основании проведенного анализа можно заключить, что механизм кристаллизации каталитических частиц, может играть определяющую роль в формировании кластеров и позволяет объяснить экспериментально полученную универсальность функции распределения частиц по размеру по отношению к изменению давления.

3.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния

В собранном на фильтре материале были обнаружены пучки однослойных нанотрубок (Рис. 34). Проведено исследование их параметров с помощью микро-Рамановской спектроскопии. Низкочастотная часть спектра комбинационного рассеяния, соответствующая радиальным колебаниям углеродных нанотрубок, показала наличие однослойных нанотрубок с диаметрами около 1 нм.

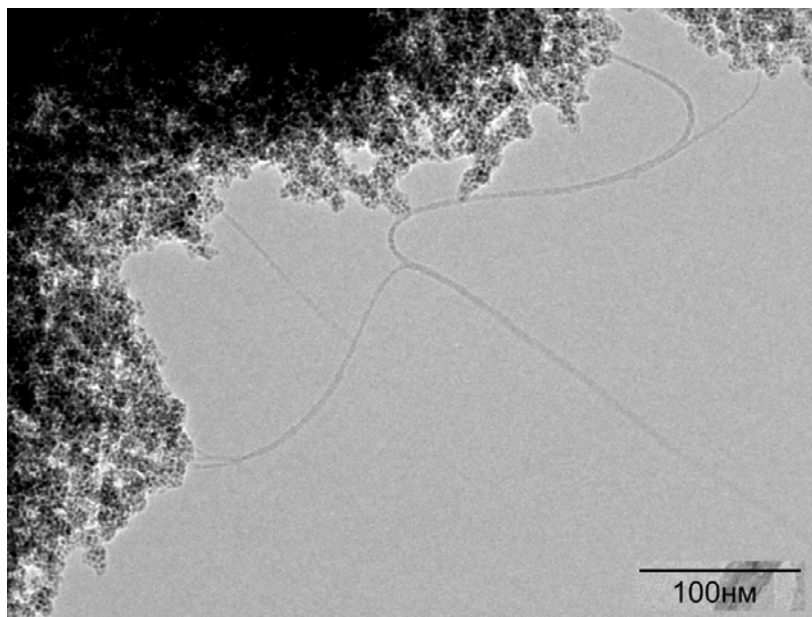


Рис. 34. Синтезируемый материал, изображение просвечивающего электронного микроскопа.

Электронная микроскопия показала полное отсутствие многослойных трубок, которые обычно наблюдаются при каталитическом пиролизе ацетилена в реакторах при атмосферном давлении. При всех использованных частотах возбуждения наблюдались сигналы радиальных мод с комбинационным сдвигом $160\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ (Рис. 35а). Обычно для оценки диаметров трубки используется эмпирическое соотношение $\omega(\text{cm}^{-1})=248/d(\text{nm})$ [85] или другие численно близкие аппроксимации. Таким образом, нанотрубы, достигшие фильтра имеют

диаметр в диапазоне 1- 1.2 нм. Следует отметить, что такой узкий спектр частот демонстрируют только нанотрубки собранные с фильтра, то есть образовавшиеся в газовой фазе и достигшие фильтра без взаимодействия с внутренними поверхностями реактора. Напротив, спектр комбинационного рассеяния нанотрубок, собранных с внутренней стенки проточной части реактора, значительно шире и включает размеры 2 нм и выше (Рис. 35б).

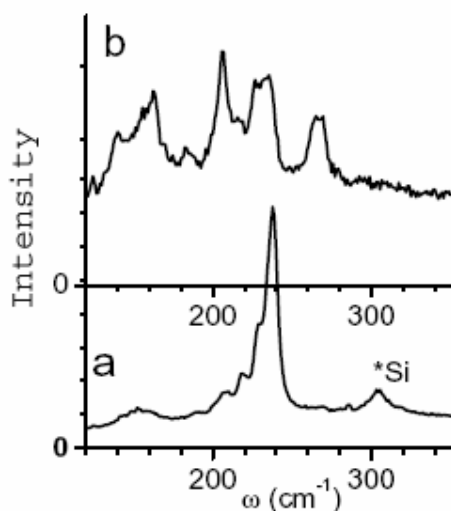


Рис. 35. Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния от частоты сдвига: а) материал с фильтра, б) материал со стенок камеры ($\lambda=785$ нм).

Несоответствие между диаметрами частиц железа и спектром нанотрубок может быть связано с тем, что частицы, служащие зародышами нанотрубок, образовались на ранней стадии течения в горячей зоне и не достигли большего размера. Температура плавления и предельные концентрации углерода для них ниже, что обеспечивает более быструю диффузию углерода и эффективный рост нанотрубок. При росте размера выше критического для данной температуры, частицы претерпевают фазовый переход и выбывают из реакций в результате полного блокирования поверхности металла внешней углеродной оболочкой. Рост более толстых трубок на стенке реактора, видимо, определяется влиянием поверхности, на которую адсорбируются металл-углеродные частицы.

3.7 Выводы

1. Экспериментально показано, что функция распределения кластеров железа по размерам универсальна по отношению к изменению давления.
2. Обнаружена корреляция экспериментально зарегистрированного среднего размера кластеров железа с данными расчета температуры фазового перехода жидкость – твердое тело углеродосодержащих наночастиц железа.

Глава 4. Синтез углеродных нанотрубок методом термического каталитического разложения углеводородов. Влияние электрических полей и плазменной активации углеводородов на синтез углеродных нанотрубок

Как уже отмечалось, наиболее перспективными методами для синтеза нанотрубок, на данный момент, являются термическое разложение углеводородов и термическое разложение углеводородов в присутствии плазмы. Плазменные методы позволяют с помощью дополнительных параметров – электрического поля, концентрации ионов и нейтральных фрагментов и плотности тока, осуществлять контроль над скоростью и направлением роста. Для экспериментов, в данной работе была создана специализированная установка, способная работать как в режимах термического разложения углеводородов, так и в режиме разложения углеводородов в плазме газового разряда с полым катодом. В газовом разряде с полым катодом плотность электронов значительно выше, чем при обычном разряде, что обеспечивает большее количество соударений электронов с молекулами газа и, соответственно, большую степень ионизации рабочего газа, и, видимо, большее количество фрагментов исходных молекул. Геометрия разряда позволяет увеличивать время пребывания наночастиц в горячей зоне с повышенной концентрацией ионов. Предложенный метод сочетает в себе преимущества работы со свободными частицами катализатора – синтез в газовой фазе в объеме полого катода, отсутствие влияния подложки, использование плазмы для активации молекул углеводородов и использование электрического поля для управления потоками. Исследования влияния электрических полей проводились в конфигурации с осевым центральным и цилиндрическим внешним электродами.

4.1 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 36. Установка состоит из прозрачной вакуумной камеры, в которой контролируется давление, состав и расход реагирующей смеси, в камере расположены анод и полый катод, представляющий собой заземленную прогреваемую трубку (диапазон температур до 1100 K). Катод отделен слоем теплоизоляции от охлаждающего контура, предохраняющего от перегрева стеклянный колпак и вакуумные уплотнения. Температура в катоде контролируется с помощью термопарного датчика. Рабочие газы (C_2H_2 , H_2 , Ar) подаются в камеру после предварительного смешения. Ацетилен пропускается через емкость с жидким пентакарбонилем железа ($Fe(CO)_5$) при 0 °C для транспортировки катализатора в камеру.

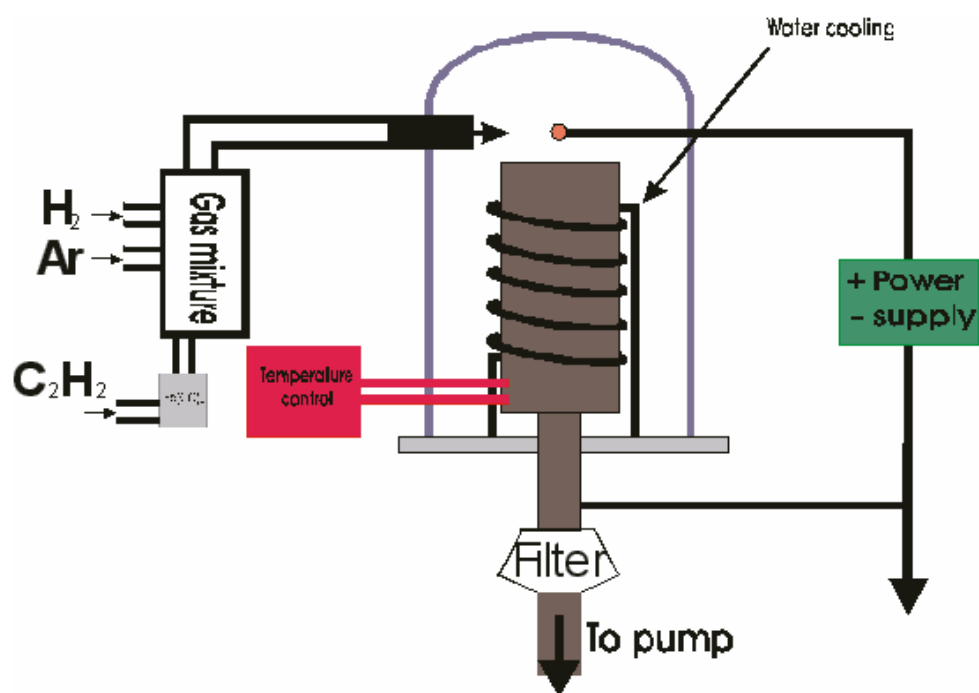


Рис. 36. Экспериментальная установка.

Между анодом и катодом прикладывается постоянное напряжение (до 1000 В). Ацетилен, продуваясь через жидкий пентакарбонил железа, увлекает за собой его пары. При

повышении температуры газа на входе в прогреваемый канал, пентакарбонил железа ступенчато теряет карбонильные группы (CO), далее идет конденсация металлических кластеров. Среди каналов диссоциации присутствует диссоциативная ионизация и кластеры приобретают отрицательный заряд, за счёт различия в подвижности носителей зарядов разного знака. В горячей зоне происходит диссоциация молекул ацетилена, как на поверхности кластеров, так и в объёме, с образованием положительных заряженных фрагментов (C_2^+ , C_2H^+ , CH^+), которые движутся к отрицательно заряженным кластерам железа. Время пребывания газа в горячей зоне определяется скоростью откачки и давлением. Откачка осуществляется через фторопластовый фильтр (1 μ к) расположенный на выходе катода. На фильтре осаждается материал, формирующийся в газовой фазе, который впоследствии анализируется оптическими и электронно-микроскопическими методами.

При работе в условиях электрического поля без разряда проводилась модификация установки. Центральный электрод вводился в область полого катода (Рис. 37). Синтезированный материал собирался отдельно с фильтра, катода и анода.

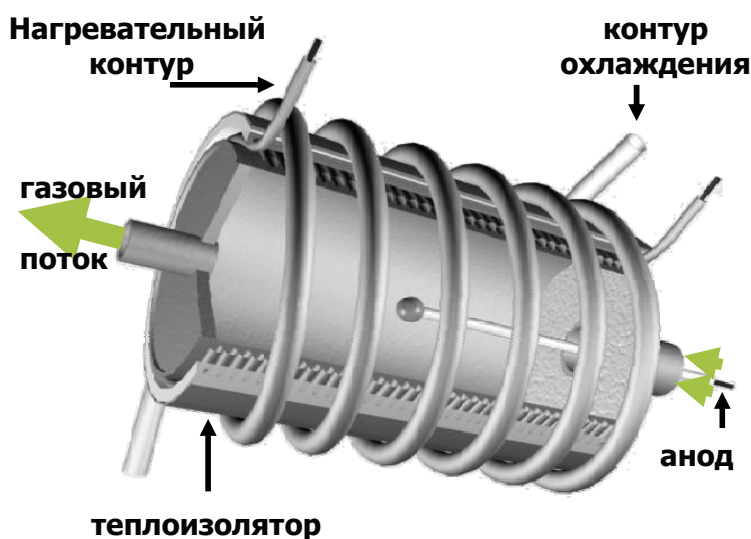


Рис. 37. Схема установки для исследования влияния поля на синтез углеродных нанотрубок.

Расходы газов контролировались с помощью блока натекателей и ротаметров, давление в камере регулировалось изменением скорости откачки.

Пропорции газов выбирались в соответствии с литературными данными [86,87].

4.2 Параметры разряда с полым катодом

Разряд с полым катодом стационарно функционирует в ограниченной области параметров. Общая теория газового разряда не представляет универсальных средств, для оценки параметров разряда, при которых реализуется режим полого катода. В связи с этим перед проведением экспериментов с ростом углеродных нанотрубок потребовалось провести поиск режимов газового разряда. Целью настоящей работы является исследование влияния условий в течении и разряде на свойства наноструктур, которые исследуются только в собранном материале, но не в реальном времени. Следовательно, для нахождения корреляций между свойствами материала и условий роста, требуются условия без резких изменений по ходу эксперимента – как во времени, так и в пространстве. Таким образом, основными требованиями к режимам были устойчивость разряда на макроскопических временах и однородные условия разряда по длине в канале. Для ограничения количества варьируемых параметров мы ограничились одной газовой смесью. Применимость для роста нанотрубок этой газовой смеси была показана ранее: в методе термического каталитического разложения углеводородов при атмосферном давлении [26] и при плазменно-активированном росте нанотрубок на подложках в тлеющем разряде постоянного тока [88]. В результате были найдены: область давлений и вольт-амперные характеристики разряда, при которых возможно устойчивое горение в режиме полого катода. Интересно отметить, что прогрев катода существенно расширяет диапазон по рабочему давлению разряда с полым катодом. Кроме того, было найдено, что без добавки ацетилена разряд практически не удаётся локализовать только в области полого катода. Детального количественного исследования в этом направлении не проводилось.

4.3 Конвективные потоки в камере

Существенное влияние на движение наночастиц оказывает свободное конвективное движение газа внутри прогреваемого цилиндрического электрода. В принципе, это явление могло оказаться полезным для увеличения времени пребывания частиц в области разряда. К сожалению, градиенты температуры слишком велики, а требования к распределению температур и направлению потоков противоречивы. Выбранная схема ввода катализатора использует термическое разложение пентакарбонила железа, который полностью разлагается при температурах около 200°C, то есть намного раньше достижения горячей зоны. В первоначальном варианте установки усредненное движение газа было направлено сверху вниз (ввод газа – сверху, откачка снизу). Почти полное отсутствие сажевого осадка на выходном фильтре и металлизация внутренней поверхности установки в «холодной» области показали наличие восходящего конвективного потока газа из горячей области полого катода, нагретого до температур 700-800 °C, в холодную область камеры (температура не более 60 °C), что приводило к конденсации металлических частиц на холодных поверхностях камеры, значительно уменьшая концентрацию частиц катализатора в газе. Для устранения влияния конвективных потоков, установка была перевернута, таким образом, чтобы поток газа в направлении откачки совпадал с направлением тепловой конвекции.

4.4 Синтез углеродных нанотрубок

Проведена серия экспериментов в различных режимах:

✓ В условиях термического разложения углеводородов при давлениях от 5 до 100 тор.

✓ В режиме газового разряда с полым катодом при давлениях в камере 5 тор.

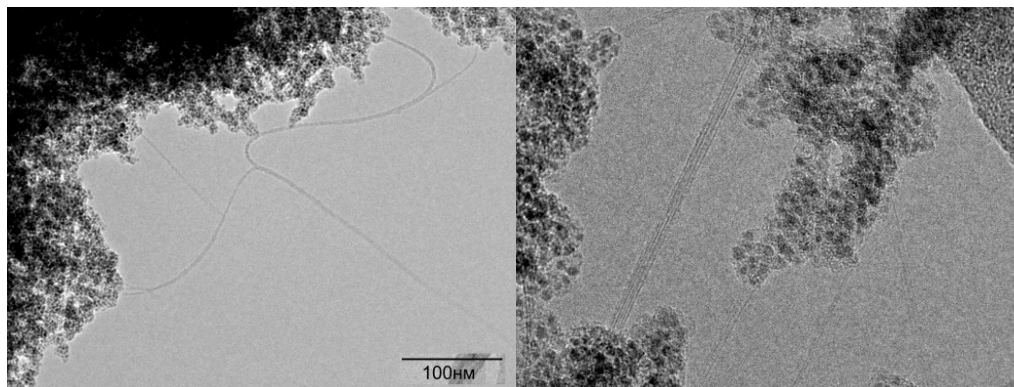
✓ В условиях электрического поля на установке с центральным и цилиндрическим электродами при различных полярностях и разностях потенциалов между электродами от 30 до 150 вольт, давление 15 тор.

✓ В режиме газового разряда с центральным и цилиндрическим электродами при давлении 15 тор.

Расходы газов во всех экспериментах Ar – 65 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту), H₂ – 15 sccm, C₂H₂ – 20 sccm, температура 1100 К. Синтезированный материал анализировался на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах (ТЕМ – JEM 2010/SEM – JSM 6301F) и с помощью комбинационного рассеяния (на микроскопе Via Renishaw, с длиной возбуждающих волн 488, 514, 568, 785 нм) после диспергирования в органическом растворителе.

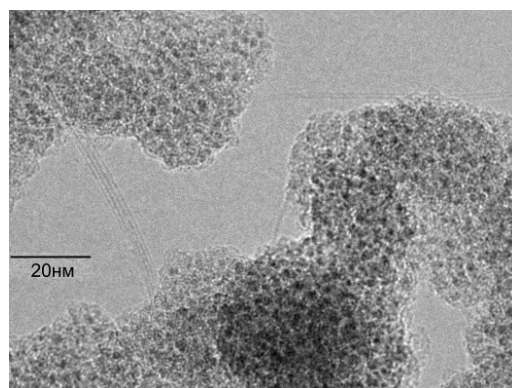
4.5 Термическое разложение углеводородов

Материал полученный при термическом разложении ацетилена при различных давлениях состоит из инкапсулированных частиц катализатора, аморфного углерода и однослойных углеродных нанотрубок (Рис. 38). В большинстве случаев, однослойные углеродные нанотрубки объединены в пучки.



а

б



в

Рис. 38. Материал, осаждающийся на фильтре, при синтезе углеродных нанотрубок методом термического каталитического разложения углеводородов при различных давлениях: а) 15 тор, б) 40 тор, в) 70 тор.

Давление в реакторе определяет концентрацию реагирующих компонентов и время реакции. Для наших условий при расходе 100 сссм и объеме горячей зоны около 30 см², можем оценить время нахождения частицы в горячей зоне следующим образом:

$$t = V_k / Q, \quad \text{где} \quad Q = Q_{\text{н}} \cdot \frac{P_a}{P_k} \cdot \frac{T_k}{T_a},$$

V_k – объем полого прогреваемого электрода, $Q_{\text{н}}$ – расход при нормальных условиях за 1 секунду (100 сссм/60), P_a – атмосферное давление, P_k – давление в камере, Q – расход при давлении P_k . Для давления 5 тор эта оценка дает время пребывания в горячей зоне около 0,04 с., при 100 тор. – порядка 1 с.

Количество сажи на фильтре сильно зависело от давления. Но отношение количества наночастиц к саже, основываясь на визуальных наблюдениях материала, не изменилось, что говорит о том, что время формирования нанотрубок менее 0,04 с. И вероятность зарождения на частице катализатора слабо зависит от давления в камере и определяется некоторыми другими параметрами (соотношения газов, размер катализатора, температура).

4.6 Термическое разложение углеводородов в плазме газового разряда с полым катодом

В плазменном варианте менять давление в широком диапазоне оказалось невозможным, так как устойчивое горение разряда в режиме полого катода удалось реализовать только при давлениях в камере до 10 тор. На Рис. 39 приведены результаты микрографии материала с фильтра при давлении 5 тор.

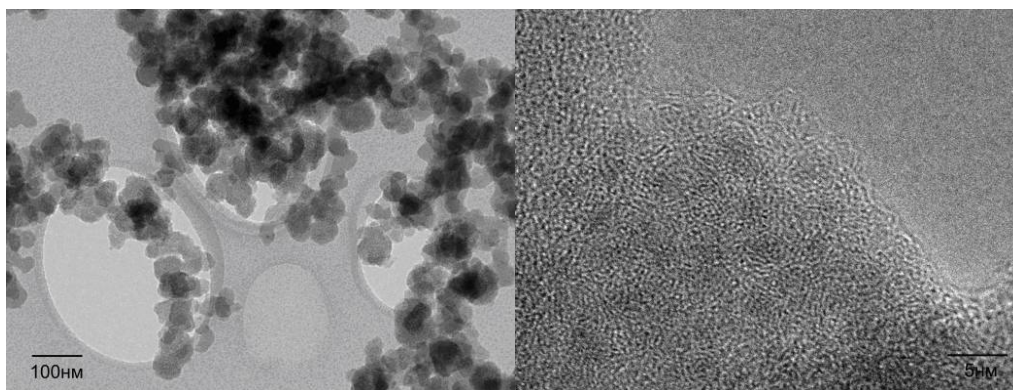


Рис. 39. Материал с фильтра при синтезе углеродных нанотрубок плазменным методом, при давлении 5 тор.

В материале, осевшем на фильтре в плазменном варианте, методами просвечивающей электронной микроскопии нанотрубок не обнаружилось, в связи с чем было проведено исследование материала, собранного на аноде (Рис. 40).

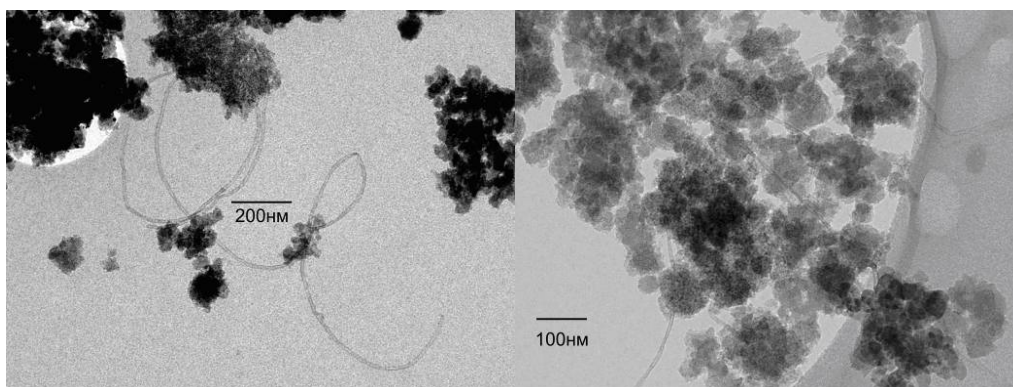


Рис. 40. Материал с анода при синтезе углеродных нанотрубок плазменным методом, при давлении 5 тор.

Рост углеродных нанотрубок в первоначальной конфигурации на аноде невозможен, так как анод располагается в области с низкой температурой, недостаточной для термической диссоциации ацетилена. Наличие углеродных нанотрубок на аноде, возможно объяснить только дрейфом углеродных наноструктур в направлении, противоположном направлению общего газового потока под действием электрических сил. Данное наблюдение мотивировало дальнейшие исследования синтеза и подвижности нанотрубок в присутствии электрического поля.

4.7 Влияние электрического поля на синтез углеродных нанотрубок

4.7.1 Вольтамперные характеристики разряда с центральным и цилиндрическим электродами

Были исследованы ВАХ разряда при различной полярности для газовых смесей $\text{Ar} + \text{H}_2$ и $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, (Рис. 41). Пробой газового промежутка происходил при напряжениях около 250 вольт. При обратной полярности токи меньше за счет малой площади катода, с которого эмитируются электроны. Предельные характеристики по току ограничены нагрузочной кривой источника питания.

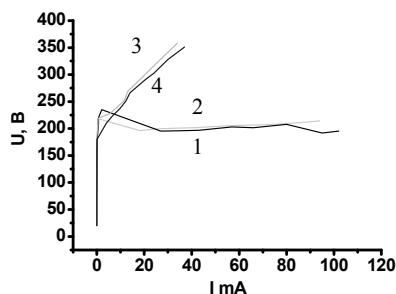


Рис. 41. ВАХ разряда с цилиндрическим и точечным центральным электродами. 1, 2 – Центральный анод, цилиндрический катод газовая смесь $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$; 3, 4 – центральный катод, цилиндрический анод газовая смесь $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$.

Добавка в состав газовой смеси ацетилена практически не сказывается на вольтамперных характеристиках разряда, незначительное увеличение тока может быть связано с ионным каналом распада C_2H_2 и изменением коэффициента размножения электронов (2-й коэффициент Таунсенда).

4.7.2 Синтез углеродных нанотрубок в электрическом поле

При добавлении катализатора в газовую смесь был зафиксирован рост тока с течением времени без возникновения газового разряда (Рис. 42).

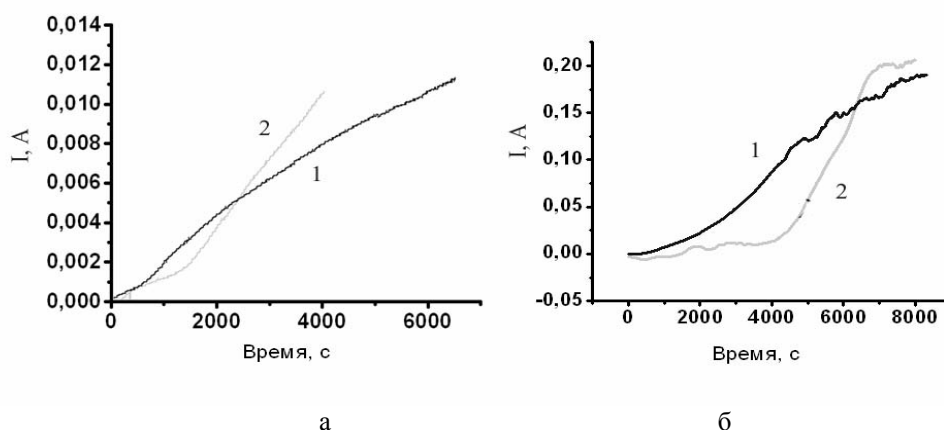


Рис. 42 (а) – рост тока при напряжении 30 вольт. Ag , H_2 , C_2H_2 , $Fe(CO)_5$, $800^\circ C$, (б) – рост тока при напряжении 100 вольт. Ag , H_2 , C_2H_2 , $Fe(CO)_5$, $800^\circ C$ (1- положительный потенциал на центральном электроде, 2 – отрицательный потенциал на центральном электроде).

Изменение тока со временем может быть обусловлено как химическими процессами, протекающими в разряде, так и изменением свойств поверхности и геометрии катода и анода. В данном случае, химические процессы, протекающие в объёме, не могут приводить к столь долгому изменению тока, так как времена пребывания частиц в камере составляют величину порядка ($\sim 0,1$ с). Визуальные наблюдения показали, что поверхность центрального

электрода покрыта волокнами углеродного материала (Рис. 43). Были проведены измерения ВАХ разряда после экспериментов с полем со смесью газов Ar , H_2 , C_2H_2 и катализатором $(\text{Fe}(\text{CO})_5)$, (Рис. 44).



Рис. 43. Структура углеродных перемычек растущих на центральном электроде, справа – изображение сканирующего электронного микроскопа, слева – оптическое.

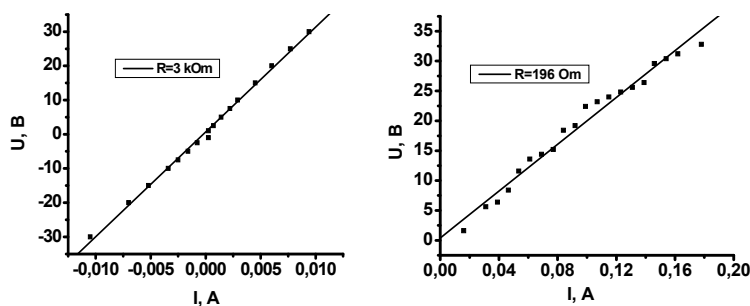


Рис. 44. ВАХ разряда после экспериментов с полем 30 В (слева), 100 В (справа).

После эксперимента с разложением ацетилена в присутствии электрического поля, разрядный промежуток ведет себя как активное переменное сопротивление, уменьшающееся с увеличением продолжительности эксперимента. Это можно объяснить замыканием разрядного промежутка растущими углеродными структурами.

В экспериментах с электрическим полем материал собирался с центрального, цилиндрического электродов и фильтра. Исследования материала фильтра с помощью сканирующего и просвечивающего электронного микроскопа показали более низкое содержание однослойных углеродных нанотрубок, по сравнению с материалом, собранным при

термическом разложении ацетилена (Рис. 45). В то же время, в материале, собранном с электродов, содержание углеродных нанотруб оказалось заметно выше.

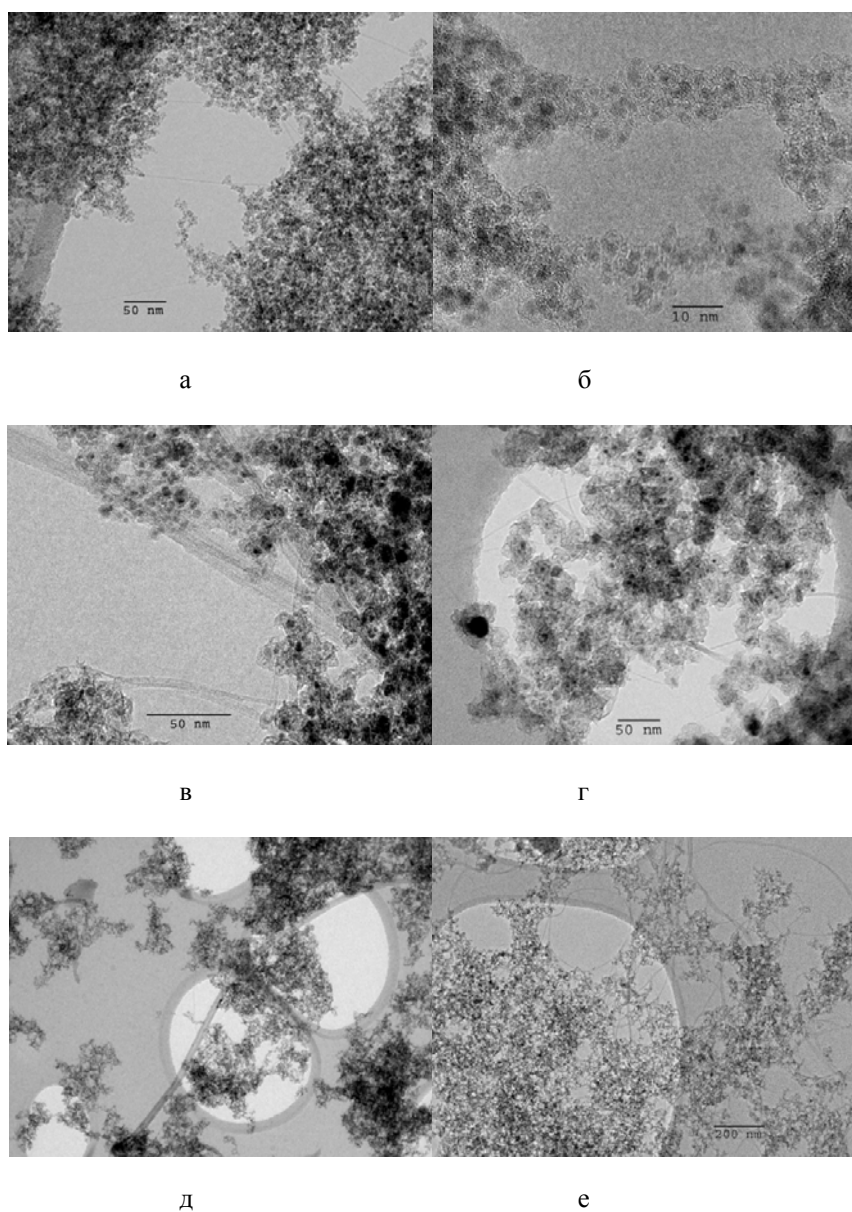


Рис. 45. Синтез углеродных нанотруб в присутствии электрического поля. а, б – материал с фильтра, в – материал с центрального анода при напряжении 30 В, г – материал с центрального анода при напряжении 100 В, д – материал с центрального катода при напряжении 30 В, е – материал с центрального катода при напряжении 100 В.

На центральном электроде обнаружены, в основном, однослойные углеродные нанотрубки, на внешнем цилиндрическом электроде спектр наноструктур гораздо шире, включая многослойные нанотрубки и нановолокна (Рис. 46).

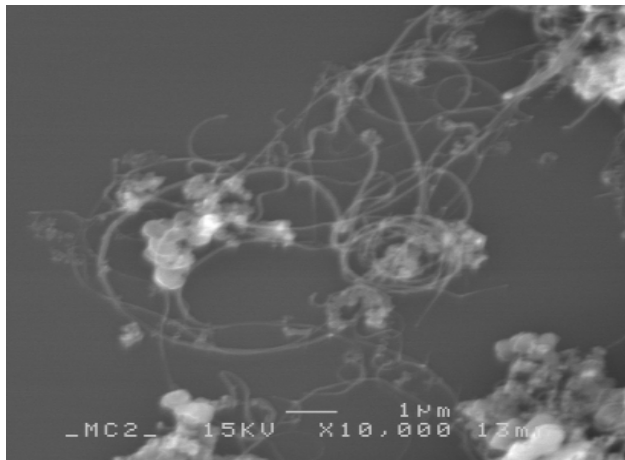
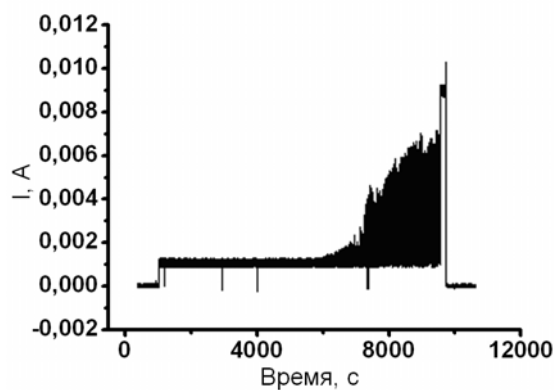
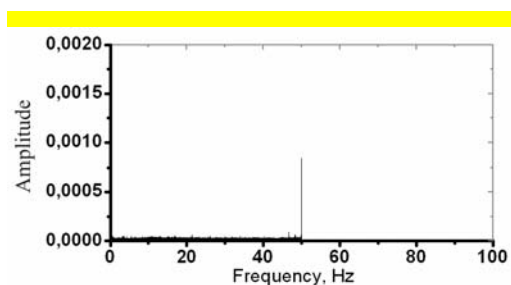


Рис. 46. Материал, формирующийся на внешнем электроде при синтезе углеродных нанотруб в присутствии электрического поля.

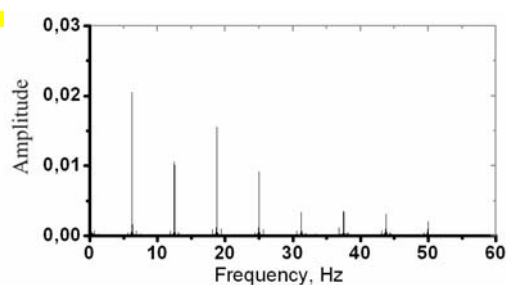
Для выяснения роли замыкающих углеродных цепей в поведении тока через объём реактора были проведены эксперименты с вращающимся центральным электродом при потенциале центрального электрода 30 В. На Рис. 47 приведен Фурье образ сигнала, на котором видно, что в сигнале ярко выражены две частоты: 50 Гц, соответствующая частоте сети и 6,25 Гц, соответствующая частоте вращения электрода, причем при отсутствии тока (на начальном участке) частота вращения электрода в сигнале не наблюдается. Данное поведение сигнала связано с отклонением анода от центра и периодическим замыканием разрядного промежутка углеродными перемычками, в разомкнутом состоянии ток разряда практически равен нулю.



а



б



в

Рис. 47. а) зависимость тока от времени при вращающемся центральном электроде, б) фурье образ сигнала на начальном участке, в) фурье образ сигнала на участке быстрого роста.

Ключевая роль катализатора в данном процессе заключается в ускорении разложения ацетилена и синтезе графитовых структур (нанотруб, графитовых наночастиц) из аморфного углерода, которые вследствие своей стабильности могут составлять основу для проводящих перемычек. Как показали визуальные наблюдения, углеродные перемычки при обеих полярностях растут с центрального электрода, что свидетельствует об отсутствии преимущественного заряда на углеродных наночастицах. Наличие наночастиц на центральном электроде можно объяснить их поляризацией в электрическом поле и дрейфом к центральному электроду за счёт диэлектрофореза в радиально-неоднородном поле ($F = \text{grad}(d \cdot E)$, F – сила, действующая на диполь, d – вектор дипольного момента, E – вектор

электрического поля). Скорость роста углеродной паутины пропорциональна площади поверхности центрального электрода. Рост тока (Рис. 42) связан с замыканием разрядного промежутка углеродными перемычками. Следовательно, характер изменения тока со временем характеризует скорость роста углеродных перемычек. На основании поведения тока от времени можно заключить, что на начальном участке скорость роста тока невелика, в этот период идет формирование углеродной паутины, в дальнейшем эта углеродная паутина является эффективным фильтром, вытягивающим из потока растущие частицы. Спад скорости роста связан с уменьшением сопротивления на разрядном промежутке и уменьшением напряжения между электродами вследствие падения напряжения на балластном сопротивлении. В экспериментах с вращающимся центральным электродом временная задержка в росте тока обусловлена деформацией углеродных перемычек под действием потоковых сил.

Материал, собранный с центрального электрода, содержит большее количество углеродных нанотрубок, по сравнению с материалом, осажденным на фильтре (Рис. 45). Это связано с гораздо большим дипольным моментом цилиндрической частицы в сравнении со сферической [89] и эффективным обогащением материала протяженными частицами.

4.8 Влияние электрических полей на частицы катализатора

Для проверки влияния электрических полей на каталитические частицы, формирующиеся в потоке, была исследована функция распределения по размеру каталитических частиц, достигающих фильтра, по методике, описанной в главе 3. На основании экспериментальных данных (Рис. 48), наличие градиента электрического поля не влияет на функцию распределения металл-углеродных кластеров по размерам. Это свидетельствует об отсутствии на частицах существенного электрического заряда. Дрейф углеродных нанотрубок в электрическом поле обусловлен исключительно наведенным дипольным моментом.

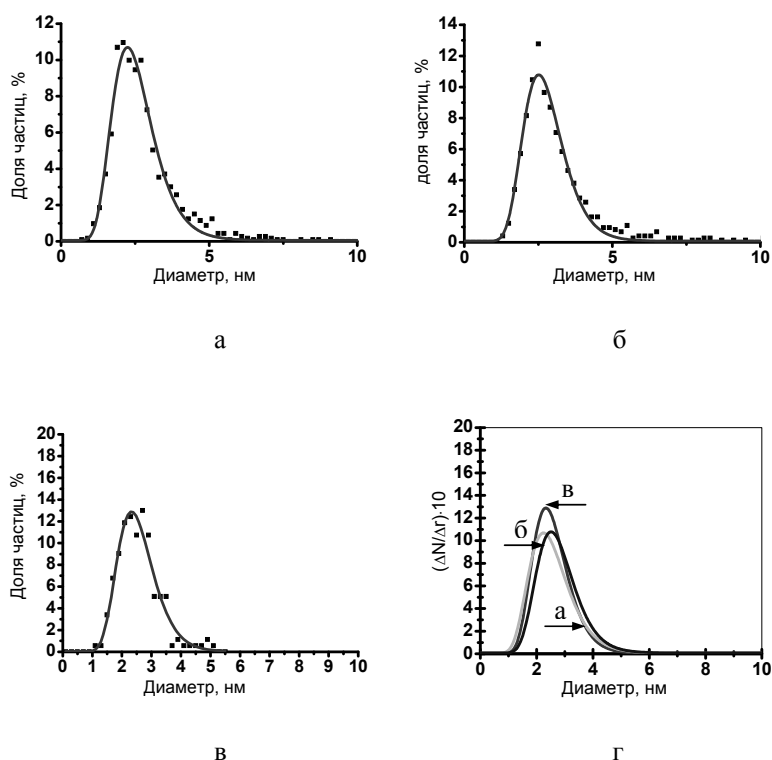


Рис. 48. Распределение частиц катализатора, осаждающихся на фильтре, по размерам, при давлении 15 тор: а) при потенциале на центральном электроде -100 В, б) при потенциале на центральном электроде 100 В, в) в отсутствии электрического поля, г) сравнение функций распределения частиц.

4.9 Синтез углеродных нанотрубок в условиях газового разряда с центральным и цилиндрическим электродами

В условиях газового разряда поведение тока от времени существенно изменялось (Рис. 49). Разряд горел нестабильно, периодически происходили скачки тока, связанные с замыканием разрядного промежутка углеродной перемычкой. На протяжении всего эксперимента средний ток в разряде был 30 мА.

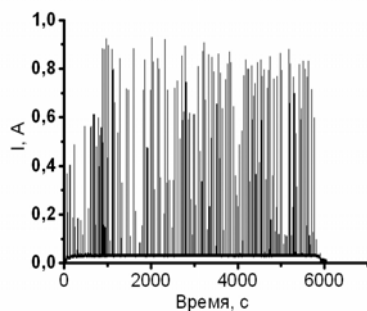
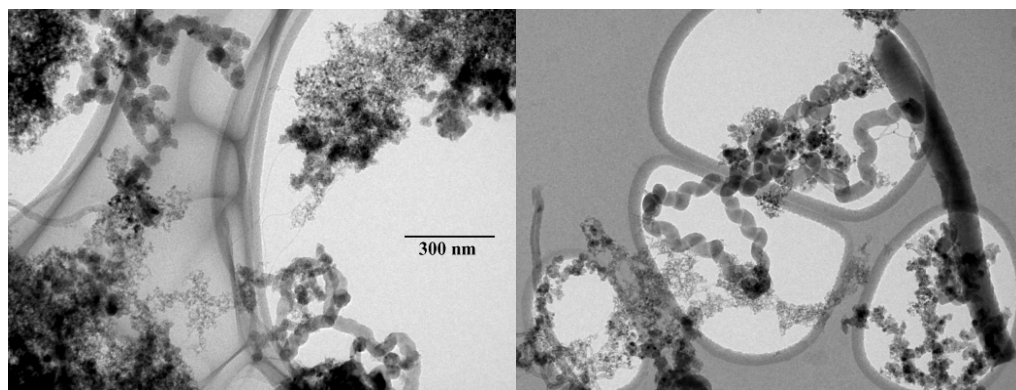


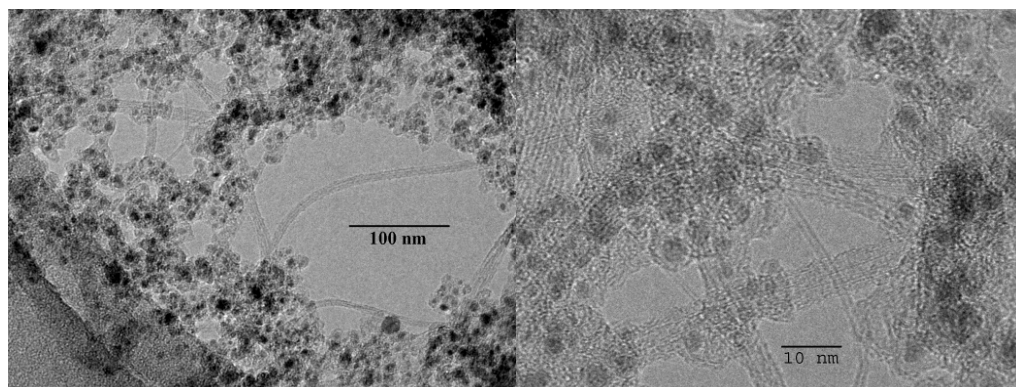
Рис. 49. Поведение тока от времени в условиях газового разряда с центральным и цилиндрическим электродами.

Осажденный на фильтре материал также имеет значительные отличия от материала, полученного в условиях электрического поля. На фильтре присутствуют крупные графитовые структуры и различные нанотрубки и нановолокна (Рис. 50). В материале с центрального электрода также наблюдается повышенное содержание углеродных нанотрубок (Рис. 50).



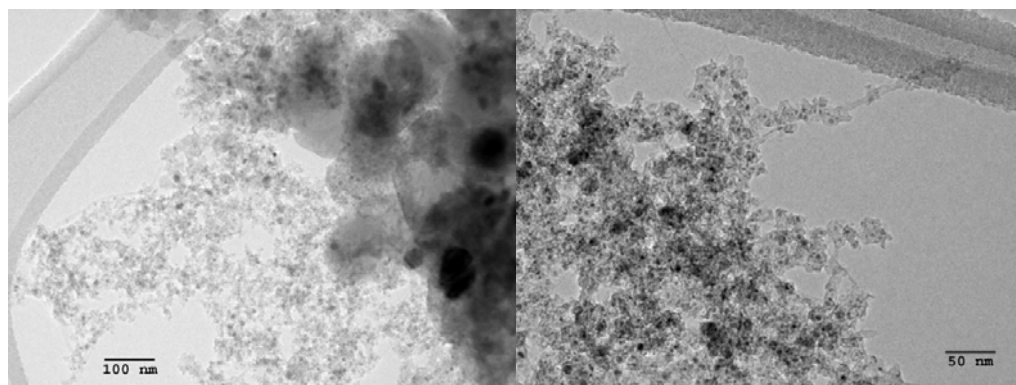
а

б



в

г



д

е

Рис. 50. Материал, полученный в условиях газового разряда с центральным и цилиндрическим электродами: а) с фильтра при центральном аноде; б) с фильтра при центральном катоде; в), г) с центрального анода; д), е) с центрального катода.

При наличии разряда распределение полей сильно изменяется. В данном случае, основной градиент поля локализован в анодной и катодной областях, где нарушается условие квазинейтральности плазмы. Взаимодействие с наведенным дипольным моментом важно только в незначительной области разряда с нелинейным градиентом поля (анодный и катодный слои). С другой стороны, наличие свободных электронов приводит к отрицательной зарядке углеродных наноструктур, что характерно для запыленной плазмы. В результате происходит дрейф частиц к положительному электроду, что объясняет значительно большее содержание углеродных нанотрубок на центральном электроде при положительном потенциале (Рис. 50). В материале, достигшем фильтра при разряде, наблюдаются крупные графитовые образования, эти структуры, видимо, формируются при перегорании углеродных перемычек, замыкающих разрядный промежуток. При этом выделяющаяся при замыкании энергия способствует ускорению графитизации материала и образованию крупных графитовых структур. Этому процессу соответствуют резкие скачки тока (Рис. 49).

4.10 Исследование параметров синтезированных нанотруб методом комбинационной спектроскопии

Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет исследовать как качество синтезированного материала, так и параметры конкретных однослойных углеродных нанотрубок. На Рис. 51 приведены спектры комбинационного рассеяния на материалах, собранных с различных областей реактора, при синтезе в условиях термического разложения, для разных полярностей на центральном электроде.

Отношение интенсивностей D и G линий характеризует степень графитизации материала, т.е. в случае углеродных нанотрубок качество труб. Отношение сигнал – шум характеризует количество побочного аморфного углерода.

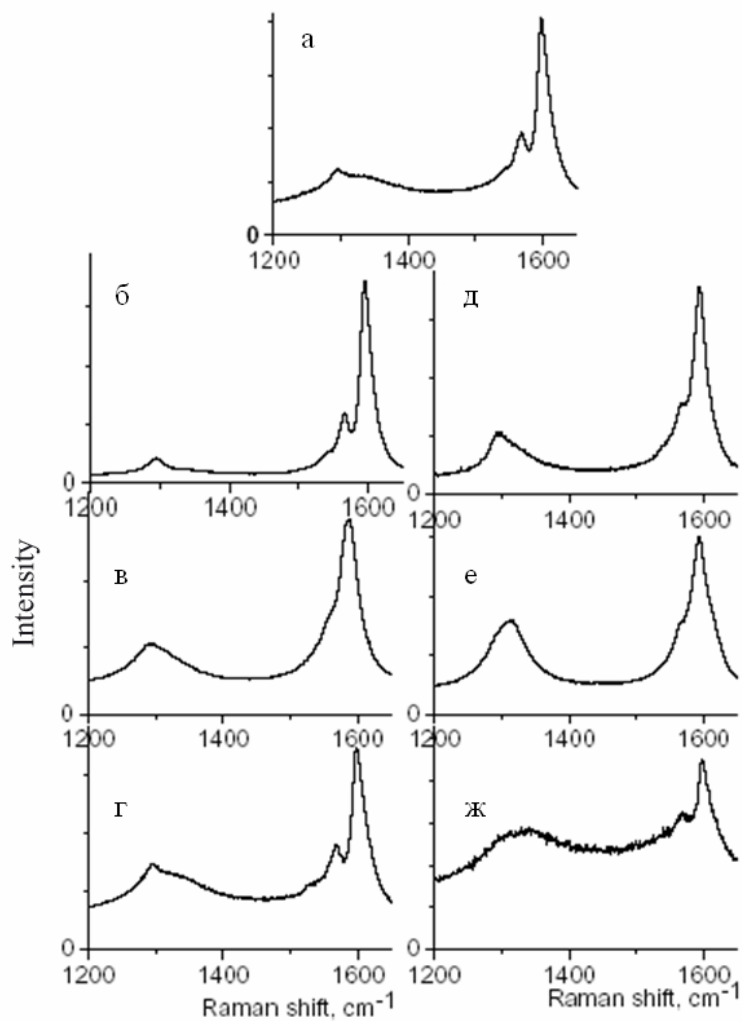


Рис. 51. Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния от частоты сдвига: а) термическое разложение в отсутствии электрического поля, фильтр; б), в), г) положительный потенциал на центральном электроде, центральный электрод, внешний электрод, фильтр; д), е), ж) отрицательный потенциал на центральном электроде, центральный электрод, внешний электрод, фильтр.

Отношение G/D в материале, собранном с электродов, выше, чем в материале, долетевшем до фильтра при наличии электрических полей и при термическом разложении в отсутствии поля. Увеличение графитовых структур на электродах сопровождается

уменьшением степени графитизации материала, достигающего фильтра. Это подтверждает ранее сделанный вывод, что при наличии электрического поля происходит фильтрация графитизированных структур из объема реактора.

Низкочастотная часть спектра комбинационного рассеяния, соответствующая радиальным колебаниям однослойных углеродных нанотрубок приведена на Рис. 52.

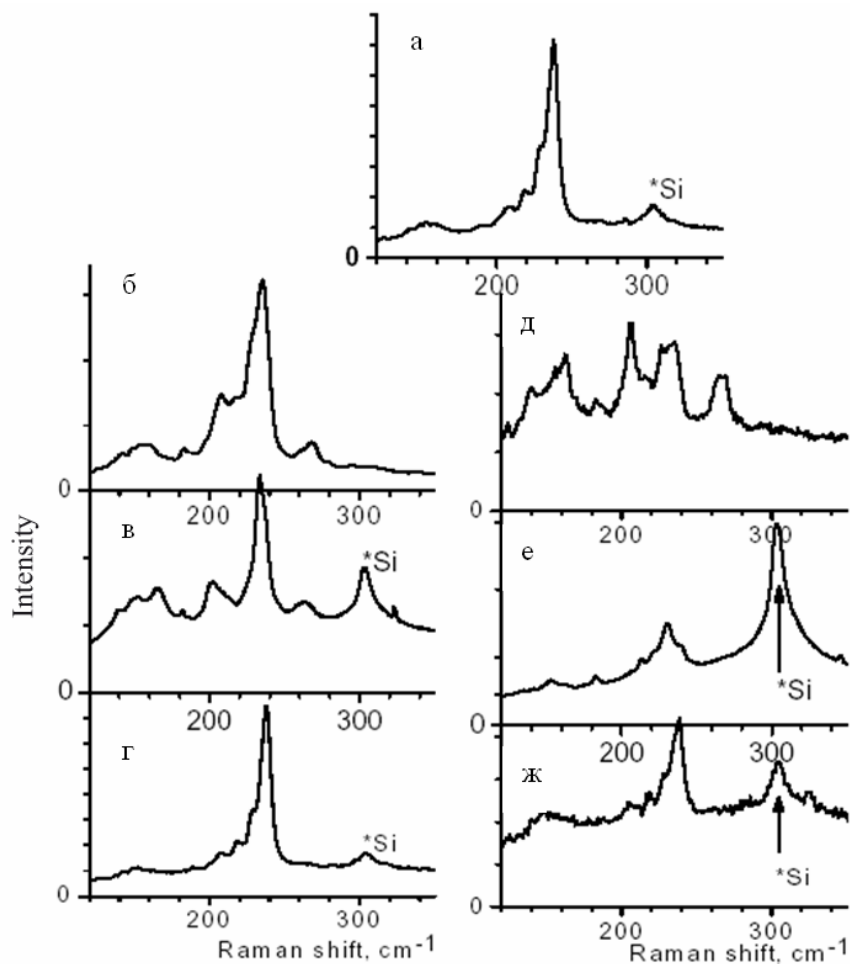


Рис. 52. Зависимость спектральной интенсивности комбинационного рассеяния от частоты сдвига: а) термическое разложение в отсутствие электрического поля, фильтр; б), в), г) положительный потенциал на центральном электроде, центральный электрод, внешний электрод, фильтр; д), е), ж) отрицательный потенциал на центральном электроде, центральный электрод, внешний электрод, фильтр.

При всех использованных частотах возбуждения наблюдались сигналы радиальных мод с комбинационным сдвигом $160\text{-}270\text{ см}^{-1}$, (Рис. 52). На основании полученных спектров видно, что во всех случаях материал содержит однослойные углеродные нанотрубки. Причем в материале, достигшем фильтра, наблюдается узкий спектр диаметров нанотрубок (1-1,2 нм), в отличие от материала, оседающего на электродах, где присутствуют трубки с диаметрами до 2 нм и, возможно, большими.

4.11 Обсуждение

Проведенные измерения и наблюдения позволяют сделать некоторые оценки, важные для понимания физических процессов, приводящих к фильтрации углеродных нанотрубок из потока. При движении в газовом потоке в условиях электрического поля на углеродную наночастицу действует сила трения и электрическая сила, возникающая вследствие наведенной поляризации. В этом случае дрейф углеродных наночастиц возможен при условии:

$$F_d \geq F_r,$$

где F_d – сила взаимодействия наведенного дипольного момента с полем

$$F = \text{grad}(\vec{d} \cdot \vec{E})$$

F_r – сила сопротивления газа.

При движении в условиях газового разряда наночастицы приобретают отрицательный заряд за счет некомпенсированного потока электронов и ионов на их поверхность. В этом случае уравнение движения можно записать в виде:

$$m\ddot{x} = F_e - F_r - F_i,$$

где F_e – сила взаимодействия углеродной наночастицы с внешним электрическим полем, F_i – сила сопротивления ионов. В ряде работ показано, при тлеющем разряде при давлениях больше 1 тора сила сопротивления ионов не превышает 20% от силы

электрического взаимодействия [90], что позволяет не учитывать её влияние при проведении качественных оценок.

Все последующие оценки выполнены для модели нанотрубы диаметром $r = 1$ нм и длиной $a = 100$ нм.

4.11.1 Сила сопротивления действующая на наночастицу

При давлении 15 тор длина свободного пробега молекул аргона (основная газовая составляющая в смеси)

$$\lambda \approx 10 \text{ мкм} \quad \lambda \gg r, a$$

это соответствует свободно молекулярному режиму обтекания, в данном случае сила трения равна:

$$F_r = \frac{m^2 P}{3(kT)^2} \langle \sigma v^3 \rangle V \quad [91]$$

V – скорость наночастицы относительно газа, m , v , P , T – масса, давление и температура газа скобки означают усреднение по Максвелловскому распределению, σ – транспортное сечение рассеяния на наночастице. Транспортное сечение имеет порядок площади частицы и в приближении отсутствия зависимости σ от скорости сила трения равна:

$$F_r = \frac{2^{5/2} P m^{1/2} \sigma}{3 T^{1/2} \pi^{1/2}} V$$

Максимальная сила трения возникает при ориентации нанотрубы перпендикулярно направлению дрейфа, в этом случае сечение взаимодействия с хорошей точностью можно принять равным площади нанотрубы. Нижнюю оценку силы трения можно получить, подставив сечение равное площади торцевого сечения нанотрубы.

$$\max F_r \approx 10^{-12} \cdot V \text{ дин}, \quad (1)$$

$$\min F_r \approx 5 \cdot 10^{-15} \cdot V \text{ дин}, \quad (2)$$

где V скорость дрейфа углеродной нанотрубки (для эффективной фильтрации структур скорость дрейфа должна быть порядка отношения характерного размера камеры ко времени пребывания в горячей зоне, 5 – 10 см/с).

4.11.2 Диэлектрофорез

В электрическом поле (без разряда) проводящая НТ поляризуется и при неоднородной напряженности поля на неё действует сила, равная

$$F = grad(\vec{d} \cdot \vec{E}).$$

Дипольный момент проводящего цилиндра, ориентированного вдоль направления электрического поля [89]:

Длина цилиндра a , радиус r , $a \gg r$.

$$d \approx \frac{Ea^3}{24 \left[\ln(2a/r) - \frac{7}{3} \right]}$$

Следовательно сила, действующая на диполь:

$$F = \gamma grad E^2 \quad (3)$$

где $\gamma = \frac{a^3}{24 \left[\ln(2a/r) - \frac{7}{3} \right]} = 1,4 \cdot 10^{-17}.$

4.11.3 Электрическое поле в реакторе

Электрическое поле можно вычислить для цилиндрических внешнего и внутреннего электродов.

Для двух осесимметричных цилиндров решение уравнения Лапласа с граничными условиями $\varphi(R_1)=U$, $\varphi(R_2)=0$, где R_1 – радиус внутреннего цилиндра (1мм), R_2 – радиус внешнего цилиндра (1см):

$$\varphi(R) = \frac{U}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \ln\left(\frac{R}{R_2}\right), \quad E(R) = \frac{U}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \cdot \frac{R_2}{R}. \quad (4)$$

Геометрия экспериментальной камеры приведена на Рис.53.

Отформатировано:
русский (Россия)

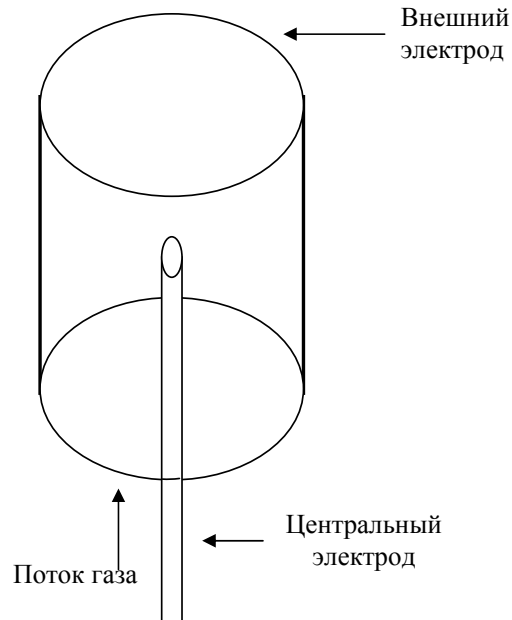


Рис. 53. Схема геометрии модели экспериментальной камеры с центральным и цилиндрическим электродами.

Потенциал в нижней части камеры (Рис. 53) можно оценить как потенциал между двумя концентрическими цилиндрами. Потенциал в верхней части должен быстро спадать вдоль координаты z (вдоль оси цилиндров).

$$E = \frac{UR_1}{R^2 + Z^2}. \quad (5)$$

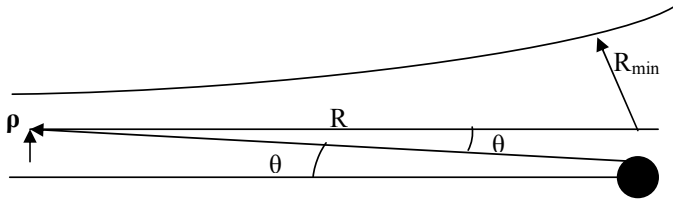
4.11.4 Заряд частицы в газовом разряде

В условиях газового разряда зарядка углеродных нанотрубок связана с потоками заряженных частиц на её поверхность. Эволюцию заряда можно описать следующим выражением:

$$\frac{dQ}{dt} = I_e - I_i - I_{em} \quad [92]$$

где I_i – ток ионов, I_e – ток электронов на поверхность нанотрубки, I_{em} – ток эмиссии с поверхности нанотрубки. При этом основной ток эмиссии течет с торцевой поверхности трубки, так как напряженность электрического поля вблизи края трубы пропорциональна ϕ/r , а около боковой поверхности цилиндра $\phi/r \ln(r)$, где ϕ – потенциал на нанотрубке, r – радиус нанотрубки. Вкладом электронного и ионного тока на торцевые поверхности можно пренебречь, так как площадь боковой поверхности много больше.

Ток электронов и ионов на цилиндрическую частицу можно оценить следующим образом:



Из закона сохранения энергии и импульса имеем:

$$\rho = \frac{R_{\min}}{V_{\infty}} \sqrt{V_{\infty}^2 - \frac{U}{m}}.$$

Условие попадания $R_{\min} = r$ (радиус цилиндра)

В предположении, что электроны и ионы имеют максвелловскую функцию распределения:

Ток электронов:

$$I_e = 2n_e a \int_{\sqrt{\frac{2e\varphi}{m}}}^{\infty} V \cdot f(V) \cdot \rho dV = 2n_e a r \int_{\sqrt{\frac{2e\varphi}{m}}}^{\infty} f(V) \cdot \sqrt{V^2 - \frac{|e\varphi|}{m_e}} dV,$$

где $f = \left(\frac{m}{2\pi k T_e} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT_e} \right)$, a - длина цилиндра.

Ток ионов:

$$I_i = 2n_i a \int_0^{\infty} V \cdot f(V) \cdot \rho dV = 2n_i a r \int_0^{\infty} f(V) \cdot \sqrt{V^2 + \frac{|e\varphi|}{m_i}} dV.$$

Потенциал на поверхности проводящего цилиндра с точность до малых порядка $1/a$ равен

$$\varphi = \frac{q}{a} \ln\left(\frac{2a}{r} \right) [93].$$

Следовательно:

$$I_e = 2n_e a r \int_{\sqrt{\frac{2e\varphi}{m}}}^{\infty} f(V) \cdot \sqrt{V^2 + \frac{eq \ln\left(\frac{2a}{r} \right)}{am_e}} dV, \quad (6)$$

$$I_i = 2n_i a r \int_0^{\infty} f(V) \cdot \sqrt{V^2 - \frac{eq \ln\left(\frac{2a}{r} \right)}{am_i}} dV, \quad (7)$$

с учетом, что q имеет отрицательный знак.

Ток эмиссии с углеродной нанотрубки описывается следующим уравнением:

$$I_{em} = A \cdot \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{f\hat{t}} F^2 \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{f\hat{t}}} \right) \exp\left(-\frac{6,44 \cdot 10^9 f\hat{t}^{1,5}}{F} \right), \quad [94]$$

где $f\hat{t}$ – работа выхода электронов, для углеродных нанотрубок составляет 5 эВ [94], A – площадь, с которой эмитируется электроны, F – напряженность электрического поля с

учетом усиления ($\sim V/d$), напряженность электрического поля вблизи торца нанотрубки порядка ϕ/r . Следовательно, для тока эмиссии имеем:

$$I_{em} = 1,4 \cdot 10^{10} \cdot 1,3 \cdot 10^{-14} \cdot \left(\frac{q \ln(2a/r)}{ar} \right)^2 \cdot \exp \left(- \frac{24 \cdot 10^5 ar}{q \ln(2a/r)} \right). \quad (8)$$

Численное решение уравнения $\frac{dQ}{dt} = I_e - I_i - I_{em} = 0$, где токи задаются уравнениями (1-3), для длины трубки 100 нм радиуса 1 нм, энергии электронов 1 эВ и плотности электронов и ионов 10^8 см^{-3} , дает заряд трубки: $q=10^{-8}$ ед. сгс.

4.11.5 Баланс сил

Оценка силы, возникающей при взаимодействии с наведенным дипольным моментом (3), для напряженности электрического поля (4) и (5), дает соответственно:

$$F_1 = \frac{10^{-19}}{R^3} \text{ дин} \quad \text{и} \quad F_2 = \frac{3 \cdot 10^{-19}}{R^5} \text{ дин},$$

F_1 существенно меньше сил трения (1) и (2) для расстояний от электродов порядка 0,1 см (масштаб центрального электрода). Однако ситуация существенно изменяется при наличии на центральном электроде вытянутых образований малого радиуса. Так при радиусе структур 10^{-2} см и менее, градиент электрического поля вблизи таких структур достаточен для того, чтобы силы дипольного взаимодействия типа F_1 и F_2 превышали вязкие.

При наличии разряда, сила, действующая на заряженную нанотрубку $F = qE$, где E напряженность электрического поля в области положительного столба тлеющего разряда (предполагается, что положительный столб занимает большую часть разрядного промежутка). Для тлеющего разряда при наших условиях напряженность электрического поля имеет порядок нескольких десятков вольт на сантиметр. Следовательно, сила имеет порядок 10^{-10} дин и превышает силы трения потока (1) и (2). Это означает, что, в случае разряда, фильтрация нанотрубок от других углеродных структур идет более интенсивно и

формирование различных структур на поверхности центрального электрода несущественно влияет на характер процессов.

Все проделанные оценки предполагают, что пробная нанотрубка не имеет дефектов и перегибов на поверхности. Кроме того, следует также учитывать, что наличие температурных градиентов вызывает конвективные потоки, которые существенно влияют на распределение скорости и осложняют оценки и расчёты. Однако эти оценки полезны для качественного понимания процессов, определяющих направленные потоки наноструктур в электрическом поле и в плазме газового разряда.

Оценки сил, действующих на растущие углеродные структуры, показывают, что в условиях электрического поля в начальный момент времени, когда не все межэлектродное пространство заполнено углеродной паутиной, основная часть формирующихся углеродных наноструктур достигает фильтра. При развитии паутины на центральном электроде фильтрация углеродных наноструктур из газовой фазы идет эффективней, что приводит к более быстрому увеличению тока и прекращению потока углеродных нанотрубок на фильтр. В случае газового разряда, сепарация углеродных нанотрубок идет более эффективно, что связано с зарядкой углеродных нанотрубок в плазме. В случае разряда с полым катодом количество углеродного конденсата, осевшего на анод, очень мало. Это связано с удаленностью электрода от горячей зоны синтеза, в которой формируются нанотрубки. Тем не менее, отсутствие нанотрубок на фильтре свидетельствует о достаточности электрического взаимодействия для фильтрации наноструктур. В разряде с цилиндрической геометрией электроды находятся непосредственно в горячей области синтеза и кроме потока крупных заряженных частиц под действием электрических сил, на электроды идет постоянный поток углеводородов. Частицы, осевшие на электроды, продолжают расти в течение более длительного времени, образуя развитые углеродные структуры на электродах.

Таким образом, показано, что в наших условиях фильтрация нанотрубок из потока, под действием силы, возникающей при взаимодействии наведенного дипольного момента с

внешним электрическим полем, возможна лишь в незначительной области вблизи центрального электрода. При синтезе в условиях газового разряда сила, действующая на заряженные углеродные нанотрубки, может превышать силы трения потока и приводить к направленному дрейфу нанотрубок в направлении противоположном течению газа.

4.12 Выводы

1. Создана экспериментальная установка для синтеза углеродных нанотрубок при термическом разложении углеводородов и в условиях газового разряда низкого давления.
2. Зафиксирован дрейф углеродных нанотрубок в электрическом поле в направлении увеличения градиента поля.
3. Зафиксирован дрейф углеродных нанотрубок в газовом разряде в направлении положительного электрода.

5 Заключение

В заключении сформулируем основные результаты работы:

1. Показано, что поверхность аустенитной стали становится эффективным катализатором для синтеза углеродных нановолокон, вследствие разделения карбидной и аустенитной фаз при термической обработке.
2. Развита методика синтеза углеродных нановолокон диаметром 100 – 150 нм методом каталитического разложения ацетилена с использованием в качестве катализатора поверхности аустенитной нержавеющей стали.
3. Обнаружена корреляция экспериментально зарегистрированного среднего размера кластеров железа с данными расчета температуры фазового перехода жидкость – твердое тело углеродосодержащих наночастиц железа.
4. Создана экспериментальная установка для синтеза углеродных нанотрубок при термическом разложении углеводородов и в условиях газового разряда низкого давления.
5. Экспериментально зарегистрирован дрейф углеродных нанотрубок в электрическом поле и в плазме газового разряда.

Автор выражает глубокую благодарность Нерушеву О.А. под непосредственным руководством, которого выполнялась данная работа, а так же Новопашины С.А. за плодотворные дискуссии, полезные замечания и помощь в оформлении результатов. Сухинину Г.И. за консультации по вопросам пылевой плазмы. Всем сотрудникам лаборатории (4.1 ИТ СО РАН) принимавшим участие в обсуждении результатов данной работы на лабораторных семинарах и в частных беседах. Мальцеву В.А. за помощь в решении технических вопросов. Зайковскому В. И. и Даниловичу В. С. за проведение анализов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, Литвак Г. С. за проведение термогравитационного анализа образцов. Другим, принимавшим участие в обсуждении экспериментальных данных, особенно Ермолаеву Г. В., за помощь и полезные

ссылки по вопросам металлургии. Отдельная огромная благодарность членам моей семьи за проявленное терпение и содействие при подготовке и написании работы.

Список литературы

1. П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок. Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики, ISJAEЕ, 2004, N10(18).
2. A.V. Melechko et al. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. *Journal of Applied Physics*, 2005, V.97, p.041301-041301.
3. E. Osawa. *Kogaku* (Kyoto), 1970, V. 25, P. 854 (in Japan).
4. А. Бочвар; Г. Гальперн, Докл. АН СССР, 1973, Т. 209, с. 610 – 612.
5. R. F. Curl; R.E. Smalley. *Science*, 1989, V.242, p. 1139.
6. W. Kratschmer, Ld. Lamb, K. Fostiropoulos, Dr. Huffman. Solid C-60 - a new form of carbon. *Nature*, 1990, v. 347, p. 354-358.
7. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* (London, United Kingdom), 1991, 354, pp. 56-58. 2.
8. S. Iijima. Direct observations of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, 1980, 50(3), p. 675-683.
9. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993, 363, p. 605-607.
10. Л. В. Радужкевич и В. М. Лукьянович. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. *ЖФХ*, 1952, т. 26, с. 88-95.
11. П. Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки. *Природа*, 2000, №11, с. 23—32.
12. М.А. Меретуков и др. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005, 128 стр.
13. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et al. *Phys. Rev. B*. 1992. V.46. P.1804-1811.

14. J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler et al. *Nature*. 1998. V.391. P.59-62.
15. P. G. Collins, A. Zettl, Hiroshi Bando, Andreas Thess, R. E. Smalley. Nanotube nanodevice. *Science*, 1997, Vol. 278, no. 5335, p. 100 - 102.
16. G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubeles. *Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, 1993, 27(1), p. 93-96.
17. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exeptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature (London)*, 1996, 381(6584), p. 687-680.
18. M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science (Washington, D. C.)*, 2000, 287(5453), p. 637-640.
19. P. J. F. Harris. Carbon nanotubes and related structures: New materials for the 21st century. Cambridge University Press, 1999, p. 296.
20. M. Jung, K. Yong Eun, J. K. Lee, Y. J. Baik, K. R. Lee, and J. Wan Park. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3-7), p. 1235-1240.
21. C. J. Lee, J. H. Park, and J. Park. Synthesis of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323(5,6), p. 560-565.
22. Oleg A. Nerushev, Martin Sveningsson, Lena K.L. Falk, Frank Rohmund. Carbon nanotube films obtained by thermal chemical vapour deposition, *J. Mat. Chem.*, 2001, 11, p. 1122.
23. G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim. Carbon nanotubes synthesized by ni-assisted atmospheric pressure thermal chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(6), p. 3847-3854.
24. R. T. K. Baker. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 1989, 27(3), p.315-23.

25. K. Bladh, L. K. L. Falk, and F. Rohmund. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2000, 70(3), p. 317-322.
26. R.-E. Morjan, V. Maltsev, O.Nerushev, Y.Yao, L.K.L. Falk, E.E.B. Campbell. High growth rates and wall decoration of carbon nanotubes grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Chem. Phys. Let.*, 2004, 383, p. 385-390.
27. Y. Chen, D. Ciuparu, S.Y. Lim, Y.H. Yang, G.L. Haller, L. Pfefferle. Synthesis of uniform diameter single-wall carbon nanotubes in Co-MCM-41: effects of the catalyst prereduction and nanotube growth temperatures. *Journal Of Catalysis* 2004, 225 (2), p.453-465.
28. Pavel Nikolaev, Michael J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T. Colbert, K.A. Smith, Richard E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 1999, 313, p.91–97.
29. А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур :монография. М. Машиностроение-1", 2007, 316 с.
30. M. Daenen et al. The wondrous world of carbon nanotubes. Eindhoven: Eindhoven university of technology, 2003, 96 p.
31. A.A. Puretzky, D.B. Geohegan¹, S. Jesse¹, I.N. Ivanov, G. Eres¹, In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. *Appl. Phys.* 2005, A 81, p.223–240.
32. Chopra Kasturi L. Thin film phenomena. McGraw-Hill, N.-Y, 1969, p.848.
33. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Под ред. проф. Н. Т. Гладких.– Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004, 276 с.
34. А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000, 224с.

35. F. G. Shi. J. Mater. Res, 1994, V. 9, N 5, p. 1307–1313.
36. Q. Jiang, H. Y. Tong, D. T. Hsu, K. Okuyama, and F. G. Shi, Thin Solid Films 1998, 312, p.357.
37. Q. Jiang, H. X. Shi, and M. Zhao. Melting thermodynamics of organic nanocrystals. J. Chem. Phys., 1999, Vol. 111, No. 5, p.2176–2180.
38. С.Н. Свирская, И.Л. Трубников, А.О. Летовальцев. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД. Ростов на дону 2006.
39. Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. Термодинамика для химиков. М.:Химия 2001, 408 с.
40. A. G. Souza Filho et. al. Stokes and anti-Stokes Raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes. Physical Review, 2004, B 69, p.115428.
41. A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering. Physical Review Letters, 2001, V.86, N.6, p.1118.
42. Michael S. Strano, Stephen K. Doorn, Erik H. Haroz, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley. Assignment of (n, m) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. Nano Lett., 2003, Vol. 3, No. 8, p.1091.
43. Liliane Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. Polymer. 2007, V.48, P.4907-4920.
44. R. Andrews, M.C. Weisenberger. Carbon nanotube polymer composites. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, V.8, p.31–37.
45. G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon, 2005, V.43, P.1239–1245.

46. Amal M.K. Esawi, Mahmoud M. Farag. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. *Materials and Design*, 2007, V.28, P.2394–2401.
47. Erin Camponeschi, Richard Vance, Marwan Al-Haik, Hamid Garmestani, Rina Tannenbaum. Properties of carbon nanotube–polymer composites aligned in a magnetic field. *Carbon*, 2007, V.45, P.2037–2046.
48. T.-E. Chang, A. Kisliuk, S.M. Rhodes, W.J. Brittain, A.P. Sokolov. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. *Polymer*, 2006, V.47, P.7740–7746.
49. N. Jonathan Coleman, Martin Cadek, Kevin P. Ryan, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy, Werner J. Blau, Mauro S. Ferreira. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling. *Polymer*, 2006, V.47, P.8556–8561.
50. A.V. Desai, M.A. Haque. Mechanics of the interface for carbon nanotube–polymer composites. *Thin-Walled Structures*, 2005, V.43, P.1787–1803.
51. P. E. Nolan, M. J. Schabel, D. C. Lynch, A. H. Culter. Hydrogen Control of Deposit Morphology. *Carbon*, 1995, V.33, No.1, P.79–85.
52. O.F.-K. Schlüter, B.I. Wehner, D. Hu, W. Xia, T. Quandt, G. Marginean, W. Brandl, M. Muhler. The iron-catalyzed synthesis of carbon microfibers from methane: the influence of growth conditions on conversion, selectivity, morphology and structure of the fibers. *Applied Catalysis A: General*, 2004, V.274, P.71–77.
53. Antonio de Lucas, Prado B. Garcí'a, Agustín Garrido, Amaya Romero, J.L. Valverde. Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different grapheme plane alignments using Ni deposited on iron pillared clays. *Applied Catalysis A: General*, 2006, V.301, P.123–132.
54. Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida. Selective synthesis of thin carbon nanofibers: I. Over nickel–iron alloys supported on carbon black. *Carbon*, 2004, V.42, P.1765–1781.

55. Marcello Marella, Michele Tomaselli. Synthesis of carbon nanofibers and measurements of hydrogen storage. *Carbon*, 2006, V.44, P.1404–1413.
56. Hiro-aki Ichi-oka, Na-oki Higashi, Yasuzumi Yamada, Takanaori Miyake, Toshimitsu Suzuki. Carbon nanotube and nanofiber syntheses by the decomposition of methane on group 8–10 metal-loaded MgO catalysts. *Diamond & Related Materials*, 2007, V.16, P.1121–1125.
57. Siang-Piao Chai, Sharif Hussein Sharif Zein, Abdul Rahman Mohamed. Synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers over supported-nickel oxide catalysts via catalytic decomposition of methane. *Diamond & Related Materials*, 2007, V.16, P.1656–1664.
58. De Chen, Kjersti O. Christensen, Ester Ochoa-Fernández, Zhixin Yu, Bård Tøtdal, Nieves Latorre, Antonio Monzón, Anders Holmen. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 2005, V.229, P.82–96.
59. Miho Maruyama, Takayuki Fukasawa, Seiichi Suenaga, Yasuhiro Goto. Vapor-grown carbon nanofibers synthesized from a Fe₂O₃–Al₂O₃ composite catalyst. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, V.24, P.463–468.
60. F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal. Carbides in low-temperature-carburized stainless steels. *Acta Materialia*, 2004, V.52, P.1469–1477.
61. Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев и др. Пластическая деформация твердых тел под давлением. Свердловск: ИФМ УНЦ РАН, 1982.
62. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. *Mater. Sc. Engin.*, 1993, V. A186, P.141.
63. Г.А. Салищев, О.Р. Валиахметов, Р.М. Галлеев, С.П. Малышева. *Металлы*, 1996, № 4, С.86.
64. J.R. Bradley and G.G. Tibbetts. Improved yield of carbon fibers by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes. *Carbon*, 1985, V. 23, No 4, p. 423-430.
65. Chao-Yi Lin, Wen-Ta Tsai. Nano-sized carbon filament formation during metal dusting of stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82, p.929–936.

66. P. Tribolet, L. Kiwi-Minsker. Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials. *Catalysis Today*, 2005, 102–103, p.15–22.
67. А. Р. Караева, Е. А. Долгова, Д.Н. Харитонов, И.А. Маслов, А.А. Каменев, В.Ф. Третьяков, В.З. Мордкович. Активность Ni и Fe в синтезе наноуглерода при каталитической конверсии метана. *Рос. Хим. Ж.*, 2006, Т. 1, № 1.
68. D. Porwal, K. Mukhopadhyay, K. Ram, G.N. Mathur. Investigation of the synthesis strategy of CNTs from CCVD by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 2007, 463, p.53–59.
69. B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 317, p.497–503.
70. Ф.Ф. Химушин. Нержавеющие стали. Изд. Металлургия, 1967, 798 с.
71. F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal, A.H. Heuer. Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature. *Acta Materialia*, 2007, T.55, P.1895–1906.
72. Kurt W. Kolasinski. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2006, V.10, P.182–191.
73. O.A. Nerushev, S. Dittmer, R.E. Morjan, et al. Particle size dependence and model for iron-catalyzed growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 2003, V. 93, Issues 7, P.4185-4190.
74. P. Chen, H.-B. Zhang, G.-D. Lin et al. *Carbon*, 1997, V.35, No.10-11, P.1495-1501.
75. O. A. Nerushev, S. Dittmar, R.-E. Morjan et al. *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 4185-4190.
76. C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, V. 106, P. 2429.
77. V.N. Parmon. *Catalysis Letters*, 1996, V. 42, P. 195-199.
78. Bharat Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004.

79. Peter E. Nolan, Michael J. Schabel, David C. Lynch. Hydrogen control of carbon deposit morphology. *Carbon*, 1995, Vol. 33, No. 1, p.79-85.
80. Aiqin Jiang, et. al. *Phys. Rev. B.*, 2007, V. 75, p.205426.
81. Feng Ding, Kim Bolton and Arne Rose'n. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2004, A. 22(4), P. 1471-1476.
82. R. Avetik et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, V. 90, p.163120.
83. A. A. Puretzky, D.B. Geohegan, S. Jesse et al. *Appl. Phys. A.*, 2005, V. 81, p.223–240.
84. W. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 5th ed. Wiley, New York, 1999.
85. H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman et al. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics*, 2001, V. 22(3), P. 307-320.
86. Martin Sveningsson. *Field Emission from Multi-Walled Carbon Nanotubes*. Chalmers University of Technology.
87. Raluca Elena Morgan. *Growth Study of Multiwall Carbon Nanotubes by CVD Methods*. Chalmers University of Technology.
88. O. A. Nerushev, R. E. Morjan, D. I. Ostrovskii, M. Sveningsson, M. Jonsson, F. Rohmund and E. E. B. Campbell. The temperature dependence of Fe-catalysed growth of carbon nanotubes on silicon substrates. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, Vol. 323, Issues 1-4, p. 51-59.
89. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 8. М.: Наука*, 1982.
90. V. Yaroshenko, S. Ratynskaia, S. Khrapak, M. H. Thoma, M. Kretschmer, H. Höfner, and G. E. Morfill, A. Zobnin, A. Usachev, O. Petrov, and V. Fortov. Determination of the ion-drag force in a complex plasma. *Physics of Plasmas*, 2005, 12, p.093503.
91. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 10. М.: Физматлит*, 2001.

92. Michael Keidar, Igor Levchenko, Tamir Arbel, Myriam Alexander, Anthony M. Waas, and Kostya Ken Ostrikov. Magnetic-field-enhanced synthesis of single-wall carbon nanotubes in arc discharge. J. Appl. Phys., 2008, 103, p.094318.
93. Б. М. Смирнов. Аэрозоли в газе и плазме. Учебное пособие. М.: ИВТАН, 1990, 104 с.
94. Jean-Marc Bonard et al. Growth of carbon nanotubes characterized by field emission measurements during chemical vapor deposition. Physical Review, 2003, B 67, p.085412.