

ОСОБЕННОСТИ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ ЭТАНОЛА В РЕАКТОРАХ ПРОТОЧНОГО И ВЕРТИКАЛЬНОГО ТИПА

© 2008 г. И.А. КОМАРОВ, Д.Д. ЛЕВИН, М.М. СИМУНИН

Московский государственный институт электронной техники, г. Москва, Зеленоград

В современной электронике, и, в частности, в наноэлектронике, одной из важнейших задач является создание элементарной базы. Перспективным в этой области материалом являются, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ). В связи с этим, технология получения таких УНТ, которые можно использовать для создания элементов электроники нового поколения является актуальной научной задачей. Важным аспектом нанотехнологии является масштабируемое производственное оборудование. В работе проведён сравнительный анализ двух производственных систем по росту углеродных нанотрубок на базе вертикального (Рис. 1а.) и проточного реактора (Рис. 1б.).

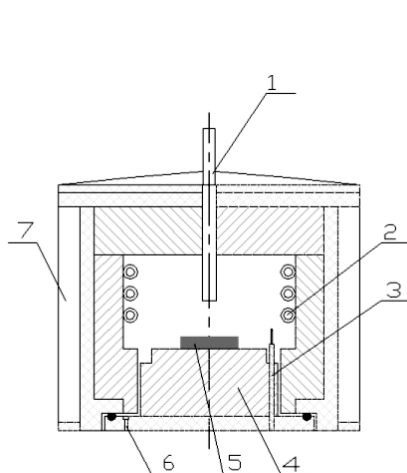


Рис. 1а. Схема реактора. 1.- канал напуска ПГС 2.- нагревательный элемент 3.- термопара 4.- рабочий стол 5.- предметный стол 6.- канал к насосу 7.- теплоотвод.

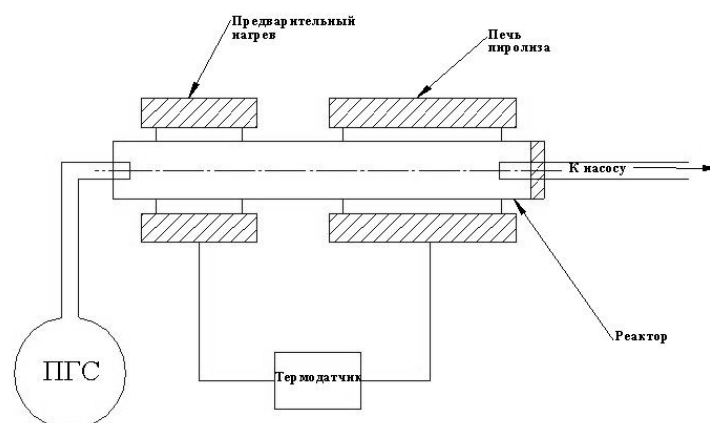


Рис. 1б. Схема реактора.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- Рассчитать газодинамические параметры (критерий Рейнольдса и скорость потока) в каждом реакторе.
- Провести рост УНТ на разных типах катализаторов – никелевого плёночного и золь-гель дихлорида гексааммоний-никеля на обеих установках
- Провести АСМ-исследование полученного нанотрубного материала
- Обобщить результаты исследований

Для проведения стабильного процесса по росту УНТ [1], необходимо осуществлять напуск парогазовой смеси в условиях ламинарности потока. При ламинарном по-

токе парогазовая смесь (ПГС) перемещается слоями без перемешивания и пульсации скорости и давления, что позволяет синтезировать УНТ с необходимыми свойствами.

Ламинарный поток можно реализовать в реакторе как проточного, так и вертикального типа.

Проточный реактор представляет собой кварцевую трубу диаметром 8 мм и зоной реакции длиной 210 мм. Длина зоны предварительного нагрева составляет 120 мм. Нагрев осуществляется проволокой из нихрома, намотанной с внешней стороны кварцевой трубки (реактора).

Технология каталитического пиролиза состоит в том что, ПГС представляющая собой пары этанола поступает в реактор из испарительной ячейки. Попадая в зону предварительного нагрева, пары этанола под действием температуры (~250 градусов) испаряются. Дальнейшее их прохождение непосредственно в зону пиролиза (~650 градусов) приводит к образованию на частицах катализатора УНТ.

Вертикальный реактор представляет собой вакуумную печь, внутренняя часть которой выполнена из кварцевой керамики, а внешняя из жаропрочной стали. Нагрев производится муфельным нагревателем. Подача ПГС осуществляется через натекаль в верхней части реактора. Зона реакции имеет объем 1 литр, диаметр зоны составляет 76 мм.

Исследования полученного нанотрубного материала проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H (NT-MDT) с применением полуконтактной методики сканирования. Подготовка образцов для исследования осуществлялась по следующей методике:

1. Полученный нанотрубный материал помещался в ёмкость с изопропиловым спиртом
2. Производилось диспергирование ультразвуком полученного раствора до образования коллоида
3. Коллоидный раствор наносился на SiO_2 пластину с заранее сформированными контактными дорожками методом электрофореза
4. Полученный образец отжигался при температуре 300 °С в атмосфере воздуха.

Применение методики электрофореза обусловлено наличием в растворе помимо нанотрубок аморфного углерода, которые необходимо отделить от нанотрубок. Электрофорез, в свою очередь, обеспечивает осаждение на контактах и между ними преимущественно УНТ.

Исследовались геометрические параметры УНТ, микромеханические свойства, а также влияние типа катализатора на качество получаемых УНТ. Результаты дают основание полагать, что при использовании тонких плёнок Ni УНТ получаются более механически прочными.

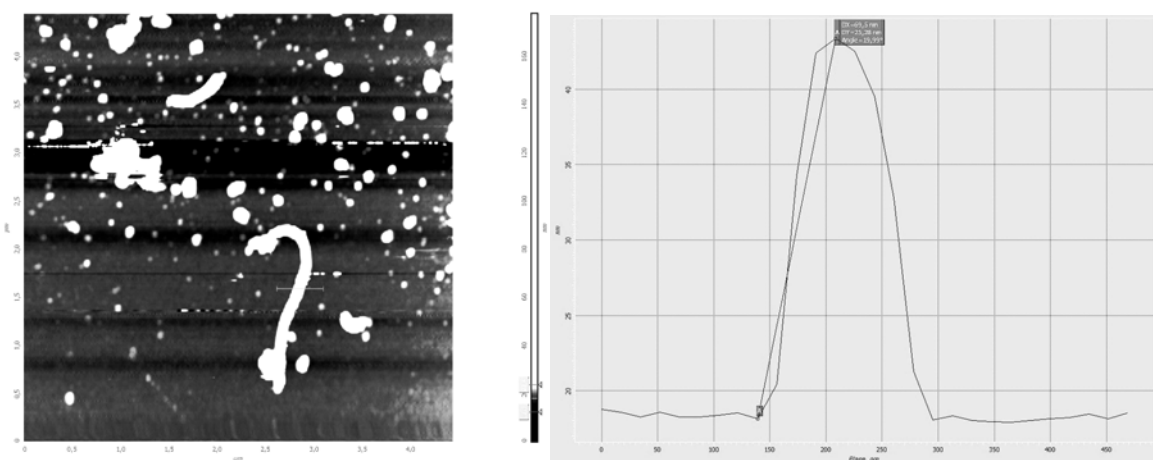


Рис. 2. АСМ изображение углеродной нанотрубкиполученной на Ni пленке и ее сечение.

Также была исследована зависимость места установки положки в реакторе на рост УНТ. Опыт показал, что только при нахождении образца в середине зоны пиролиза из-за температурного градиента нагрева печи происходит рост УНТ. Нахождение образца в конце зоны нагрева не способствует образованию УНТ.

Газодинамические параметры рассчитывались стандартными методами [2] приведенными ниже.

Формально, скорость v в цилиндрической трубе диаметра d равна:

$$v = \frac{4\sigma}{\pi \cdot d^2} \quad (1)$$

где σ – объёмный расход.

По критерию подобия Рейнольдса найдём тип движения потока в реакторах.

$$Re = \frac{\rho \cdot v d}{\eta} \quad (2)$$

где ρ – плотность газа η – кинематическая вязкость газа.

Из уравнения состояния идеального газа следует:

$$\rho = \frac{P \cdot \mu}{RT} \quad (3) \text{ и } \eta \sim \sqrt{T} \quad (4)$$

где P – давление газа, а μ – вес одного моля газа (46 г/моль). Регрессионным анализом по справочным значениям [3] для этанола был найден вид зависимости (4)

$$\eta = 12,2\sqrt{T} - 128,573 \text{ мкг/(см}\cdot\text{с)} \quad (4.1).$$

Подставляя формулы (1), (3) и (4.1) в (2) имеем:

$$Re = \frac{P\mu \cdot 4\sigma}{\pi RTd \cdot (12,2\sqrt{T} - 128,573)} \quad (5)$$

В вертикальном реакторе с $d=76$ мм давление газа $P=2,1 \cdot 10^4$ Па и его температура $T=973$ К. Тогда имеем, что в реакторе $v_2=0,24$ м/с и $Re_2=87$.

Аналогично, в проточном реакторе с $d=8$ мм получаем, что скорость движения газа равна $v=1,66$ м/с. Подставляя в формулу (2) – (3) и (4.1) с соответствующими значениями, имеем $Re=2085$.

Исходя из того, что движение в цилиндрической трубе с числом Рейнольдса меньше 2300 подобно ламинарному, а больше 2300 – турбулентному [2], следует, что движение в обоих реакторах ламинарное, однако в проточном реакторе близко к турбулентному, впрочем, этого легко избежать, взяв проточный реактор большего диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобринецкий И.И. Неволин В.К. Симунин М.М. «Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза из газовой фазы этанола» // «Химическая технология» М. 2007 №2 С.58-62
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика т. 6 Гидродинамика // М.: «Наука»: 1986
3. Kaye G.W. Tables of Physical and Chemical Constants.