

*А.В. Ерохина, Е.Ю. Филатова**

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДИАГНОСТИКИ КАЧЕСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В настоящее время в России и за рубежом разработано множество технологий получения углеродных нанотрубок (УНТ), из которых некоторые уже доведены до промышленной реализации. Зачастую синте-

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук ГОУ ВПО ТГТУ Е.Ю. Филатовой.

зируемые по различным технологиям материалы различаются не только геометрическими размерами, но и набором показателей (количество слоев, херальность, термостойкость, количество примесей и др.), характеризующих качество выпускаемой продукции. Потребители, как правило, предъявляют жесткие требования к качеству синтезируемых УНТ, поэтому производителю необходимо систематически проводить диагностику как промышленно выпускаемой, так и новой разрабатываемой продукции.

Одним из методов, позволяющих с высокой достоверностью получать сведения о свойствах УНТ, является термоанализ.

Классический термический анализ включает в себя группу методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется как функция температуры или времени при проведении температурной программы.

Температурная программа может состоять из нагревания, охлаждения с постоянной скоростью, выдерживания при постоянной температуре (изотерма) и комбинации этих режимов.

Термический анализ включает ряд направлений: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия (ТГ), термомеханический анализ, диэлектрический анализ и т.д.

В качестве исследуемых образцов были взяты образцы УНТ, синтезированные из пропилена на металлоксидном катализаторе Fe–Co–Mo/Al₂O₃ (табл. 1).

Экспериментальные исследования были проведены на приборе синхронного термического анализа STA 449 платформа F3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия), состоящем из измерительного блока (газовыпускной клапан, откачивающая система, система охлаждения, печь, система держателя образца, измерительная головка), силового блока и термостата (рис. 1).

1. Описание условий выращивания исследуемых образцов УНТ

№ образца	Пропилен, л/мин	Водород, л/мин	Аргон, л/мин	Время, мин	Выход, гС/г кат
1	0,6	0,8	–	5	12,1
2	0,6	0,8	–	30	30,3
3	0,7	–	0,7	30	27,5
4	0,2	–	1,2	30	19,3
5	0,6	0,8	–	10	19,6
6	0,2	1,2	–	30	23,8
7	0,4	–	1	30	33,0

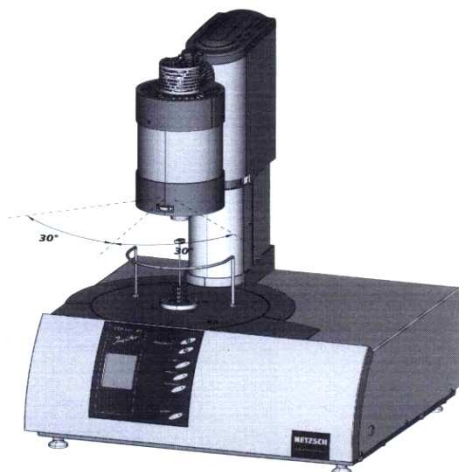


Рис. 1. Прибор термического анализа STA 449 F3 Jupiter

На рисунке 2 сопоставлены термогравиметрические кривые, записанные при нагревании навесок (3...5 мг) образцов, отмытых соляной кислотой, УНТ на воздухе со скоростью 10 °С/мин. Видно, что самые низкие температуры потери 50% массы наблюдаются для образцов УНТ, выращенных из смеси пропилена с водородом. УНТ, полученные из смеси пропилена с аргоном, отличаются повышенной температурой окисления. При этом, наилучшая термоокислительная стабильность нанотрубок наблюдается при большом разбавлении пропилена аргоном (1:6, образец 4).

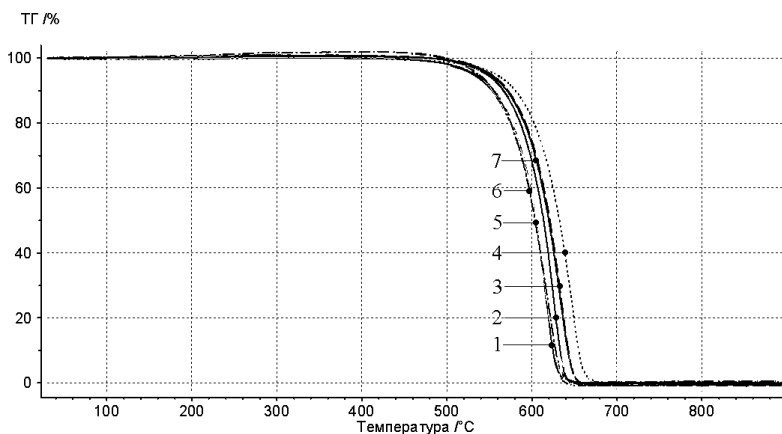


Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов УНТ

Такие же выводы можно сделать из электронных изображений УНТ (рис. 3): пучки УНТ, полученные из смеси пропилена с водородом, состоят из сильно изломанных (дефектных) нанотрубок, в то время как из пропилена, разбавленного аргонном, получают плавно изогнутые нанотрубки, значительная часть которых ориентирована вдоль оси пучка. Подобное сравнение справедливо и для изображений других образцов.

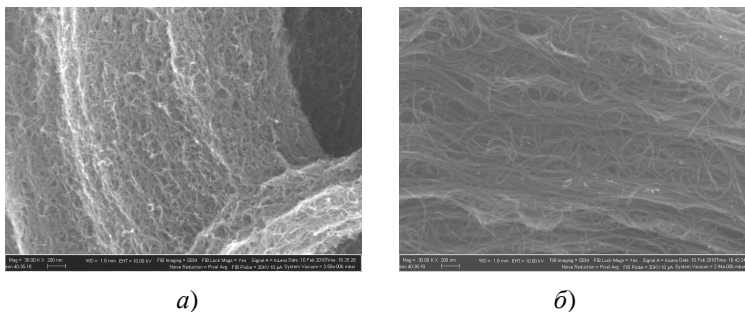


Рис. 3. Морфология пучков УНТ:

а – УНТ, выращенных из смеси пропилена (0,2 л/мин) с водородом (1,2 л/мин);
б – УНТ, выращенных из смеси пропилена (0,2 л/мин) с аргонном (1,2 л/мин)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее качественные УНТ получают при разбавлении пропилена аргонном. С увеличением разбавления качество трубок улучшается. Разбавление пропилена водородом приводит к увеличению дефектности. При малом времени роста дефектность нанотрубок также увеличивается.

Обычно принято считать, что при синтезе углеродных нанотрубок добавление в газовую смесь водорода должно снижать количество неупорядоченного углерода. Как показывают проведенные исследования, это справедливо не всегда. Можно предположить, что в случае высокоактивного катализатора для восстановления оксидов переходных металлов достаточно контакта с пропиленом или же небольшой стационарной концентрации водорода, который образуется в процессе роста нанотрубок. Введение в газовую среду высокой концентрации водорода приводит к слишком быстрому восстановлению катализатора, в результате чего образуются крупные частицы переходных металлов и качество растущих нанотрубок ухудшается.

Можно сделать следующие выводы: как следует из электронных изображений, термогравиграмм образцов УНТ, упорядоченность структуры получаемых УНТ возрастает при снижении концентрации водорода и пропилена в газовой среде и при увеличении времени роста.

Работа выполнена в рамках Ведомственной целевой программы «Развитие научной деятельности в сфере высшего образования и науки Тамбовской области на 2010-2012 года», приказ от 25.11.2010 г. № 3306, соглашение № 09-21/02 МУ-11.

Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов» ГОУ ВПО ТГТУ