

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАЗМЫ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Чеховский А.А.*¹, Бричка С.Я.², Бричка А.А.², Подсосонный В.И.¹

¹Институт проблем материаловедения им. Францевича И.Н. НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина.

²Институт химии поверхности им. Чуйко А.А. НАН Украины, ул. генерала Наумова, 17, Киев-164, Украина.

*Fax: 38(044)4242131 E-mail: chekhovs@ipms.kiev.ua

В процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) образуется аморфный углерод. Способы разделения образующейся шихты можно разделить на три основных метода: химический, физико-химический и механический [1]. Физико-химический метод очистки УНТ основывается на различной реакционной способности компонентов шихты к окислителям [2]. Понимание механизмов взаимодействия углеродных материалов и газообразных окислителей является актуальным для физического материаловедения.

В настоящей работе исследовано взаимодействие очищенных УНТ и нанотрубок с примесями аморфного углерода с низкотемпературной плазмой водорода и кислорода. УНТ синтезировали на подложке из Al_2O_3 термическим разложением дихлорметана (CH_2Cl_2) при температуре $500^\circ C$. Содержание нанотрубок в шихте составляло 70 %, а очищенные более 90 % УНТ оч. [3].

Кинетику взаимодействия углеродных материалов с плазмой водорода и кислорода изучали на плазменной установке, изготовленной авторами [4]. Чувствительность микровесов очень высокая и составляет 3 – 4 мг/мм, что позволяет изучать количественную кинетику взаимодействия атомарного водорода с исследуемыми материалами. Переменными параметрами процесса являлись: L , мм – расстояние расположения образца от индуктора (источник генерации плазмы), I_a , mA – анодный ток генераторной лампы. Величина анодного тока определяет температуру T_e и концентрацию N_e электронов в реакционном объеме расположения образца [4].

В условиях низкотемпературной плазмы молекулярный газ разлагается на атомы, ионы и электроны. Степень разложения молекул зависит от физико-химических свойств данного газа, мощности вкладываемой в разряд (I_a , mA) и геометрических параметров реакционного сосуда. Давление газовой среды в реакционном сосуде было постоянно и составляло 13 Па. Определяли изменения массы образца Δq , мг/г, τ , мин. при различных L , мм и I_a , mA.

В табл. 1 приведены значения диссоциации и ионизации водорода и кислорода. Энергия диссоциации молекул H_2 и O_2 на атомы и ионизация атомов на ионы H^+ и O^+ практически одинаковы, а на образование иона O^{++} необходимо затратить почти в три раза больше энергии ($O^+ \rightarrow O^{++} = 804$ ккал/моль), концентрация этих ионов в объеме незначительна и кинетика процесса определяется в основном взаимодействием атомов и однозарядных ионов водорода и кислорода с углеродными материалами. Однако, скорости взаимодействия этих газов, в силу различия их сродства к углероду, будут различными.

В табл. 2 приведены характеристики низкотемпературной плазмы водорода и кислорода применительно к условиям эксперимента.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости поведения углеродных материалов в низкотемпературной плазме водорода и кислорода. Весь процесс поведения исследуемого образца в реакционном сосуде можно разбить на несколько стадий. В табл. 3 приведены стадии процесса характеризующие поведение углеродных материалов при определенных условиях.

Таблица 1. Значения энергий диссоциации и ионизации газов.

Диссоциация молекул		I-я ионизация атомов		II-я ионизация атомов		Суммарная
Реакция	Энергия, ккал/моль	Реакция	Энергия, ккал/моль	Реакция	Энергия, ккал/моль	Энергия распада, ккал/моль
$H_2 \rightarrow H + H$	104	$H \rightarrow H^+$	312	—	—	416
$O_2 \rightarrow O + O$	117	$O \rightarrow O^+$	313	$O^+ \rightarrow O^{++}$	804	1234

Таблица 2. Характеристики низкотемпературной плазмы водорода и кислорода.

Номер образца	Материал	Газ	L, мм	I _a , mA	T _e ·10 ⁻⁵ , К	N _e ·10 ⁻¹⁸
1	УНТ + C ^{ам}	H ₂	260	140	0,8	5,0
2	УНТ + C ^{ам}	H ₂	240	140	1,1	6,8
3	УНТ + C ^{ам}	H ₂	245	170	1,3	9,2
4	УНТ ^{оч}	H ₂	240	170	1,5	11,3
1	УНТ + C ^{ам}	O ₂	460	170	0,1	0,2
2	УНТ + C ^{ам}	O ₂	250	140	0,6	2,9
3	УНТ ^{оч}	O ₂	250	170	0,8	3,8
4	УНТ + C ^{ам}	O ₂	250	170	0,8	3,8

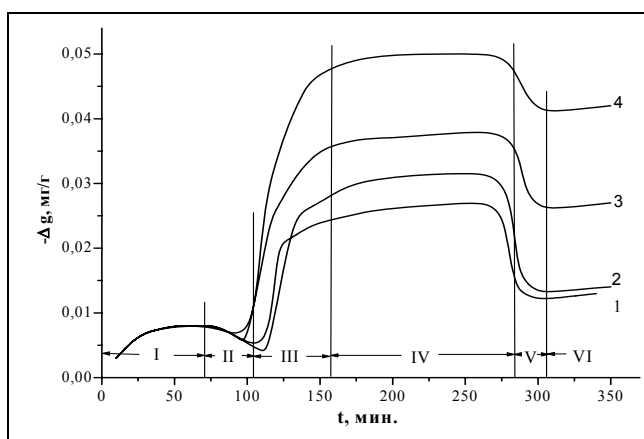


Рисунок 1.

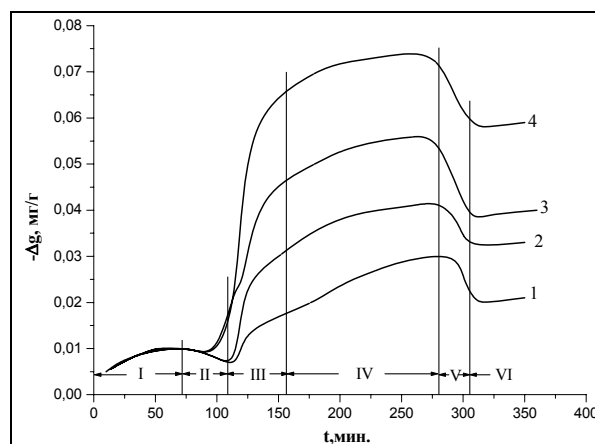


Рисунок 2

Зависимость изменения массы от времени контакта с низкотемпературной плазмой водорода для образцов УНТ + C^{ам} (1—3) и УНТ^{оч} (4) (рис.1) и кислорода для образцов УНТ + C^{ам} (1, 2, 4) и УНТ^{оч} (3) (рис. 2).

Таблица 3. Стадии процесса взаимодействия материала УНТ с плазмой водорода и кислорода.

Стадии процесса		Дав-лен. P, Па	Вре-мя ста-дии, мин	Водород				Кислород			
				Изменение массы, Δq, мг·г ⁻¹ для образца N ^o				Изменение массы, Δq, мг·г ⁻¹ для образца N ^o			
				1	2	3	4	1	2	3	4
I	Десорбция, T=593K	10 ⁻³	0-60	-0,008	-0,008	-0,008	-0,008	-0,010	-0,010	-0,010	-0,010
II	Адсорбция газа	13	60-110	+0,003	+0,003	+0,003	+0,003	+0,003	+0,003	+0,003	+0,003
III	Взаимодействие C _{аморф.} с плазмой	13	110-150	-0,019	-0,023	-0,031	-0,043	-0,012	-0,024	-0,040	-0,059
IV	Взаимодействие УНТ с плазмой	13	150-280	-0,002	-0,003	-0,003	-0,002	-0,012	-0,010	-0,004	-0,007
V	Адсорбция молекул газа	13	280-310	+0,015	+0,017	+0,012	+0,009	+0,012	+0,008	+0,016	+0,015
VI	Вакуумирование, T=293 K	10 ⁻³	310-350	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001

Примечание: Параметры I_a, mA и L, мм для образцов 1÷4 приведены в табл.2.

Литература

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000; 69(1): 41–59.
2. Лобач А.С., Спицына Н.Г., Терехов С.В., Образцова Е.Д. Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок // Физика твёрдого тела. 2002; 44(3): 457–459.
3. Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я. и др. Синтез углеродных нанотрубок

пиролизом дихлорметана // Укр. хим. журн. 2003; 69(8): 67–70.

4. Чеховский А.А. Влияние параметров плазмы аргона, водорода, кислорода и воздуха на свойства углеродных волокон и композиционных материалов на их основе // Современные проблемы физического материаловедения. – К.: Ин-т проблем материаловедения НАН Украины. 2002; С. 58-70.