ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

Nr 1198

ELEKTRYKA, z. 126

2015

GRZEGORZ RANISZEWSKI Politechnika Łódzka, Instytut Mechatroniki i Systemów Informatycznych

WPŁYW ROZKŁADU TEMPERATURY W ŁUKU ELEKTRYCZNYM NA SYNTEZĘ NANORUREK WĘGLOWYCH METODAMI ELEKTROŁUKOWYMI

Jedną z najbardziej powszechnych metod otrzymywania nanorurek węglowych jest metoda elektrołukowa. Wykorzystuje się tutaj łuk elektryczny palący się pomiędzy dwiema elektrodami grafitowymi. Parująca anoda tworzy strumień plazmy, którego poprzeczny profil temperatury jest zależny od parametrów wyładowania. Rozkład temperatury w łuku wpływa na wielkość i skład zawierającego nanorurki węglowe depozytu katodowego. W artykule została opisana elektrołukowa metoda otrzymywania nanorurek węglowych. Scharakteryzowano metodę pomiaru temperatury i opisano wpływ temperatury na strukturę depozytu katodowego.

WPROWADZENIE

W ostatnim dziesięcioleciu zaobserwować można gwałtowny rozwój nanotechnologii. Jednym z jej produktów są nanorurki węglowe CNTs (ang. *carbon nanotubes*). Dzięki rozwojowi badań nad technikami ich wytwarzania, oczyszczania i charakteryzacji są one konkurencyjne dla będących jeszcze w fazie badań innych nanostruktur węglowych, takich jak np. grafen. Przewiduje się, że zapotrzebowanie na nie znacząco wzrośnie w najbliższych latach. Obecnie nanotechnologie i nowe technologie materiałowe są jednym z głównych priorytetów badawczych w Unii Europejskiej.

Nie bez znaczenia dla rozwoju przemysłu jest cena nanorurek węglowych, która mimo iż z każdym rokiem maleje, to nadal osiąga nawet 150 EUR za 1 gram wielościennych nanorurek węglowych MWCNTs (ang. *multiwall carbon nanotubes*) o czystości technicznej i ok. 50 EUR za 1 gram depozytu katodowego zawierającego co najmniej 7,5% MWCNTs [1].

Historia nanorurek węglowych sięga lat 90. ubiegłego wieku, kiedy to prowadzono badania nad metodami elektrołukowymi otrzymywania fulerenów, a nanorurki węglowe były tylko produktem ubocznym. Odkrycie nanorurek węglowych przypisuje się jednocześnie zespołom Iijimy [2] i Bethune [3]. Mimo wielu lat badań mechanizm powstawania CNTs nie został do końca poznany.

Jednościenna nanorurka węglowa SWCNTs (ang. *single-wall carbon nanotubes*) jest strukturą cylindryczną, podobną do powstałej po zwinięciu grafenu. Są to struktury o średnicy kilku nanometrów i długościach dochodzących do mm [4]. Wielościenne nanorurki węglowe składają się z wielu współosiowych cylindrów odległych od siebie o 0,34 nm. Średnice MWCNTs dochodzą do kilkuset nanometrów. Dzięki swojej strukturze są one lekkie (ok. 1,5-2 g/cm³), mają dużą wytrzymałość cieplną (ok. 1000 K w powietrzu) [5] i dużą wytrzymałość na rozciąganie dochodzącą do 63 GPa [6].

Dzięki swoim właściwościom mogą one znaleźć zastosowanie niemal w każdej gałęzi przemysłu. Do głównych przemysłowych zastosowań nanorurek węglowych należą przewodzące dodatki do baterii, elementy systemów paliwowych, elementy mikroskopii AFM, dodatki do tworzyw sztucznych, pasty przewodzące, materiałów, z których jest wykonany sprzęt sportowy. Przewiduje się ich rozwój pod kątem zastosowań w superkondensatorach, czujnikach chemicznych i biologicznych, medycynie, kompozytach.

1. ŁUKOWA SYNTEZA NANORUREK WĘGLOWYCH

Stanowisko do łukowej syntezy nanorurek węglowych tworzy szczelna komora będąca reaktorem wypełnionym gazem obojętnym – helem lub argonem pod obniżonym ciśnieniem (rys. 1). Komora wyposażona jest w okienka badawcze, dopływ i odpływ gazu. W komorze umieszczono dwie elektrody grafitowe ustawione współosiowo do siebie.



Rys. 1. Schemat reaktora do łukowej syntezy nanomateriałów

Górną elektrodę – anodę stanowi pręt grafitowy o średnicy 6 mm. W przypadku stosowania katalizatorów jednym ze sposobów wprowadzania katalizatora jest wprowadzanie go wraz z materiałem elektrody. Anoda posiada wtedy wydrążenie w swojej osi wypełnione mieszaniną katalizatora i grafitu. Katodę stanowi grafitowy cylinder o średnicy większej od średnicy anody (od 20 do 50 mm). W celu zwiększenia wydajności możliwe jest także zastosowanie dodatkowego pola magnetycznego wytwarzanego przez cewkę umieszczoną na zewnątrz komory reaktora [7].

W przeprowadzonych badaniach synteza nanorurek węglowych rozpoczynała się od usunięcia powietrza mogącego doprowadzić do utlenienia materiału węglowego i wypełnienia komory helem pod ciśnieniem 0,2-0,4 atm. Napięcie łuku było regulowane w zakresie 20-24 V. Regulując napięcie, regulowana była odległość między elektrodami, która utrzymywała się w zakresie 0,5-1 mm. Wysoka temperatura łuku prowadziła do parowania materiału anody i tworzenia się strumienia węglowego tworzącego depozyt katodowy. Depozyt katodowy składa się z dwóch części – twardej zewnętrznej skorupy i miękkiego rdzenia zawierającego nanorurki węglowe. Miękki rdzeń stosunkowo łatwo można mechanicznie oddzielić od zewnętrznego rdzenia (rys. 2). Około 50% materiału anody przekształca się w depozyt katodowy. Pozostała część osadza się na ściankach reaktora tworząc mieszaninę sadzy, nanorurek weglowych i wegla amorficznego i katalizator. Jednakże w depozycie występują jedynie wielościenne nanorurki węglowe bez katalizatora. Natężenie prądu ustalone było na poziomie 60-90 A. Mniejsze natężenia prądu skutkowały niższą temperaturą, a więc wolniejszym parowaniem. Wyższe natężenia prądu powodowały szybsze parowanie grafitu, ale równocześnie zbyt wysoka temperatura niszczyła strukture nanorurek.



Rys. 2. Depozyt katodowy

Ponieważ nanorurki węglowe są odporne na wysokie temperatury, jedną z metod ich oczyszczania jest utlenianie w wysokiej temperaturze. Po wyprażeniu przez 2 godziny w temperaturze 720-750 K pozostają jedynie nanorurki węglowe i cząsteczki katalizatora. Pozostałość po utlenianiu stanowiło 10-20% masy materiału zebranego ze ścian reaktora oraz 15-30% miękkiego

rdzenia depozytu katodowego. Zauważono, że na skład (średnicę miękkiego rdzenia) depozytu katodowego ma wpływ temperatura wyładowania. Dokonano więc pomiaru temperatury w celu określenia zależności pomiędzy temperaturą a składem depozytu katodowego.

2. POMIAR TEMPERATURY

Łuk elektryczny stanowi plazmę będącą z definicji mieszaniną elektronów, jonów i cząsteczek obojętnych, które poruszają się wzajemnie i oddziałują między sobą. Ze względu na zwiększone lokalne ciśnienie w obszarze przerwy międzyelektrodowej (pomimo obniżonego ciśnienia w komorze) założono, że plazma znajduję się w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej LTE (ang. *local thermodynamic equilibrium*). W rzeczywistości wartość mierzona temperatury odnosi się tylko do cięższych cząstek (jony i atomy). Zmniejszenie ciśnienia powoduje większe odchylenie od LTE ze względu na zwiększenie prędkości elektronów.

W przypadku występowania stanu lokalnej równowagi termodynamicznej możliwe jest zastosowanie pomiaru temperatury poprzez pomiar intensywności dwóch linii spektralnych należących do tego samego pierwiastka [9]. Światło z kolumny plazmy dociera do układu optycznego, który umożliwia skan w płaszczyźnie poziomej wyładowania. Umożliwia to pomiar pełnego profilu temperatury. Światło, jak i jego zmiana w czasie jest rejestrowane i analizowane (rys. 3).



Rys. 3. Układ pomiaru temperatury

Po wyborze dwóch linii spektralnych należących do tego samego pierwiastka było możliwe wykreślenie zmiany intensywności w czasie, a tym samym profilu intensywności. Po obliczeniu temperatury ze wzoru (1) możliwe jest wyznaczenie profilu temperatury łuku. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe profile temperatury.

128

$$T = \frac{\chi_{l} - \chi_{n}}{\ln\left(\frac{A_{lk} \cdot g_{l}}{A_{nm} \cdot g_{n}}\right) - \ln\left(\frac{\lambda_{2}}{\lambda_{1}}\right) - \ln\left(\frac{\varepsilon_{\nu_{1}}}{\varepsilon_{\nu_{2}}}\right)}$$
(1)

gdzie: T – temperatura, χ –energia wzbudzenia odpowiednio dla poziomów l oraz n, A – prawdopodobieństwo przejścia spontanicznego, g – wagi statystyczne, λ – długość fali charakterystyczna dla danej linii widmowej, ε – intensywność linii widmowych obliczenia przy użyciu przekształcenia Abela dla zmierzonych wartości.



Rys. 4. Przykłady profili temperatur dla łuków o różnych parametrach (dla temperatury w osi T1 = 4500 K, T2 = 5000 K, T3 = 5500 K)

Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na wzrost nanorurek. Dla łuku o prądzie 70-100 A obszar, w którym tworzą się nanorurki ma promień 1-2 mm od osi kolumny łuku.

3. SKŁAD PLAZMY

Temperatura łuku w zasadzie nie zmienia się bezpośrednio na skutek zmiany natężenia prądu. W rzeczywistości, zmieniając natężenie prądu zmienia się moc wydzielana na elektrodach, co prowadzi do zmian warunków parowania elektrod i, w konsekwencji, wpływa na skład chemiczny plazmy. Zmiana składu chemicznego wpływa z kolei na procesy zachodzące w plazmie, zmienia to stopień jonizacji i zmienia warunki przenoszenia substancji elektrod do kanału łukowego. Ze względu na ograniczony obszar wyładowania i stosunkowo duży strumień materiału węglowego poruszającego się od anody w kierunku katody można pominąć obecność helu w kolumnie plazmy. Strumień plazmy tworzą nie tylko jony węgla, ale również wieloatomowe cząsteczki węgla. W celu obliczenia przemiany węgla w stanie stałym do węgla gazowego, z którego formuje się depozyt katodowy zawierający nanorurki węglowe, wykorzystano program ChemSage (GTT Technologies). Rysunek 5 pokazuje skład plazmy węglowej w temperaturach charakterystycznych dla wyładowania łukowego.



Rys. 5. Skład plazmy węglowej przy syntezie elektrołukowej

Można zauważyć, że w temperaturach powyżej 4770 K zaczyna występować gęstość jonów i atomów węgla, a zmniejsza się ilość dużych, wieloatomowych węgli C_2 , C_3 i C_4 . Znając profil temperatury (rys. 4) oraz krzywe rozkładu węgla w różnych temperaturach, można określić profile składu plazmy węglowej wzdłuż przekroju poprzecznego łuku i porównać je z powstającymi depozytami.

Na rysunku 6 liniami ciągłymi zaznaczono granice depozytu. Linią przerywaną zaznaczono granicę pomiędzy rdzeniem a płaszczem zewnętrznym. Oś pozioma wskazuje na dystans od osi wyładowania. Profil gęstości dla jonów i atomów węgla osiąga maksymalne wartości w promieniu ok. 1,5 mm od centrum. Temperatura w tym miejscu wynosi około 5000 K. Im bliżej krawędzi wyładowania, tym temperatura staje się niższa, a stosunek C_2/C i C_3/C zaczyna gwałtownie rosnąć. Odpowiada to pojawianiu się zewnętrznej skorupy w depozycie katodowym, którą formują duże cząstki węgla.

Przy mniejszych temperaturach (4500 K) stosunek gęstości C_2/C jest bliski 1 na całym przekroju wyładowania, a dominująca jest obecność węgla C_3 . Depozyt katodowy nie zawiera wtedy nanorurek węglowych, a przy jeszcze niższych temperaturach w ogóle nie powstaje (brak parowania anody).



Rys. 6. Fragment depozytu katodowego widziany od strony osadzania się cząsteczek węgla i strumień par węgla w kierunku od anody do katody dla profilu o temperaturze w osi 5000 K (temperatura mierzona na środku przerwy międzyelektrodowej)

Przy wyższych temperaturach (5500 K) pomimo większej gęstości prądu temperatura na brzegach wyładowania jest mniejsza niż przy małych prądach. Dzieje się tak dlatego, że do zewnętrznych regionów łuku dostarczane są pary węgla sublimujące w temperaturze 4000 K. Dalsze zwiększanie temperatury co prawda zwiększa ilość jonów węgla, ale może termicznie niszczyć strukturę nanorurek na jej końcach.

3. PODSUMOWANIE

Metoda elektrołukowa jest jedną z pierwszych metod otrzymywania nanorurek. Mimo iż jest ona znana już od ponad 20 lat, mechanizm powstawania nanorurek węglowych nie jest do końca poznany. Otrzymywane depozyty katodowe w zależności od warunków procesu syntezy różnią się budową i składem. Znając skład plazmy węglowej i powiązując ten skład z pomiarami temperatury, jest możliwa kontrola procesu w trakcie trwania syntezy. Wykazano, że miękki rdzeń zawierający nanorurki węglowe powstaje jedynie w rejonach odpowiadających strumieniowi plazmy o dużej zawartości cząsteczek węgla o małych rozmiarach. Dzięki znajomości temperatury i rozkładu cząsteczek w strumieniu plazmy możliwe jest stworzenie mechanizmu kontroli wzrostu depozytu katodowego o optymalnym składzie (największej zawartości nanorurek węglowych w depozycie). Możliwe jest więc udoskonalenie już istniejących technik otrzymywania nanorurek węglowych na skalę przemysłową.

LITERATURA

- [1] Sigma-Aldrich 2015 www.sigmaaldrich.com [dostęp: lipiec 2015].
- [2] Iijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature 363, 1993, pp. 603-605.
- [3] Bethune D.S. et al.: Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic layer walls, Nature 363, pp. 605-607, 1993.
- [4] Szymanski L.: Electrothermal synthesis of carbon nanotubes under atmospheric pressure (in Polish), Elektrotermiczna synteza nanorurek weglowych pod cisnieniem atmosferycznym, Zeszyty Naukowe Nr 1162, Lodz University of Technology Press: Scientific Bulletin of the Lodz University of Technology, Lodz, Poland, 2013.
- [5] Méténier K et al.: Coalescence of single walled nanotubes and formation of multiwalled carbon nanotubes under high temperature treatments, Carbon 40, 2002, pp. 1765-1773.
- [6] Yu M.F et al.: Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, Science, Vol. 287, 2000, pp. 637-640.
- [7] Raniszewski G., Pyc M., Kolacinski Z.: Optimization of Magnetoc Field-Assisted Synthesis of Carbon Nanotubes for Sensing Applications, Sensors 2014, 14, pp. 18474-18483.
- [8] Raniszewski G.: Temperature measurements in arc-discharge synthesis of nanomaterials dedicated for medical applications, The European Physical Journal Applied Physics, Volume 61, Issue 02, 2013, 24311 (6 stron).

TEMPERATURE DISTRIBUTION INFLUENCE ON CARBON NANOTUBES SYNTHESIS BY ARC DISCHARGE METHODS

Summary

Electric arc methods of carbon nanotubes synthesis are one of the most common methods. Arc discharge between two graphite rods is there applied. The high temperature of the arc leads to vaporization of the anode. A carbon plasma jet is formed. A temperature distribution in the plasma stream depends on discharge parameters. Temperature profile in the discharge influences on the size and composition of the containing carbon nanotubes cathode deposit. In the manuscript arc discharge method has been described, temperature measurement system has been presented, influence of temperature distribution in the plasma jet has been discussed.

Keywords: arc discharge, carbon nanotubes, local thermodynamic equilibrium.