

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛНЕЧНЫХ ПЕЧАХ

Пасичный В.В., Литвиненко Ю.М., Пасичная М.С.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Для синтеза фуллеренов и нанотрубок разработаны три высокотемпературных процесса распыления: лазерное, электродуговое и с помощью солнечной энергии. Эксперименты с использованием солнца - этого дешевого экологически чистого источника нагрева - продолжают в разных вариантах.

Результаты и обсуждение

Исторически первый метод получения углеродного пара в солнечной печи связан с нагреванием графитового стержня [1]. Около 2 мг/час углеродной сажи, содержащей фуллерены, было получено с помощью небольшого параболического зеркала диаметром 36,5 см. Недавно показано [2], что с помощью солнечного реактора, помещенного в фокус мегаваттной солнечной печи, работающей на полную мощность, можно получить 80 – 150 г/час углеродной сажи.

На рис.1 показана схема экспериментальной установки [3-7], состоящей из реактора, системы газовой циркуляции, фильтра, измерительной аппаратуры и системы сбора продуктов синтеза. Реактор представляет из себя водоохлаждаемую металлическую трубу, закрытую полусферическим кварцевым окном спереди и соединенную с фильтром сзади. Паровая смесь углерода и катализаторов образуется возле передней части мишени под воздействием концентрированной солнечной энергии. Защитный газ (Ar или He) поступает по периметру кварцевого окна и предохраняет

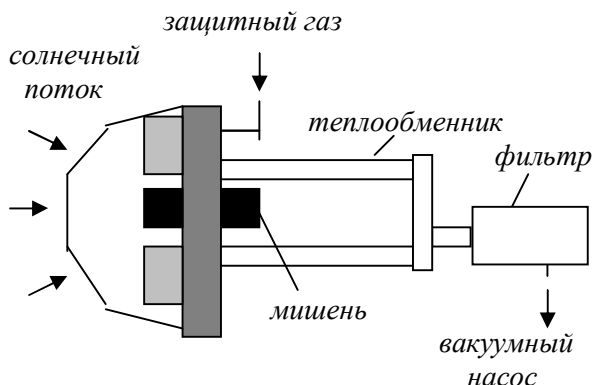


Рис.1.

его внутреннюю поверхность от конденсации паров углерода и катализаторов. Смесь защитного газа и паров углерода и катализаторов затем просачивается между мишенью и графитовой трубкой в реактор. Водоохлаждаемый теплообменник охлаждает газовую смесь перед ее поступлением в рукавный фильтр. При стандартных условиях эксперимента полученный углеродный материал собирали в количестве 2 – 7 г/час. Одностенные нанотрубки, образованные с Ni-Co катализатором, имели диаметр 1,2 – 1,6 нм.

Полученная углеродная сажа, содержащая фуллерены и нанотрубки, оседала в трех местах: внутри реактора (главным образом, в графитовой трубе после мишени), в теплообменнике и в фильтре. Было разработано устройство [8] с подвижным сборником сажи для утилизации продуктов синтеза без остановки процесса.

Ослабление требований по использованию проводящих графитовых стержней дало возможность использования более дешевых форм графита, включая порошки природного графита. Концепция прямой абсорбции солнечной энергии в газо-пылевой дисперсной системе предполагает такие преимущества как сильный нагрев и эффективный массоперенос [9].

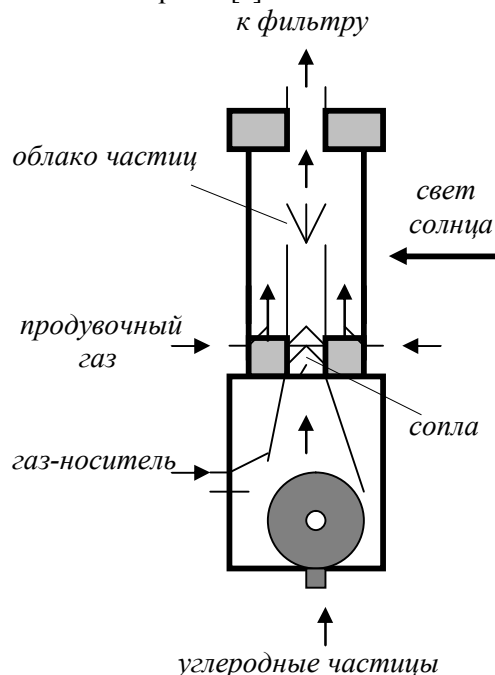


Рис.2.

Реактор (рис.2) собран внутри вторичного солнечного концентратора, обеспечивающего солнечный поток свыше 1500 W/cm^2 на расстоянии 1,25 см от выхода вторичного концентратора. Кварцевую трубу диаметром 2,5 см совмещают с выходным концом вторичного концентратора. Эта труба служит реакционной камерой для углеродного испарения.

Поступающий из кольцевых танталовых труб продувочный газ предотвращает выпадение углеродных осадков внутри кварцевой трубы в зоне действия солнечного пучка. Сами кольцевые трубы могут служить экраном для уменьшения радиационных потерь. Углеродный порошок, поднятый со дна реактора вибрацией, через направляющие подается в фокус пучка. Сажа оседает по выходе из реактора в фильтре. Равновесные температуры в облаке частиц достигали 2700K , а максимальные температуры достигались за 4 мс или меньше в условиях этих экспериментов.

Концентрированная солнечная энергия может быть использована как чистый источник высокотемпературного нагрева, позволяющий получать высокотемпературные продукты без попутного выделения загрязнений. Разложение углеводородов – высокотемпературный эндотермический процесс. Эти реакции происходят при температурах $800 - 1000 \text{ K}$ при атмосферном давлении[10].

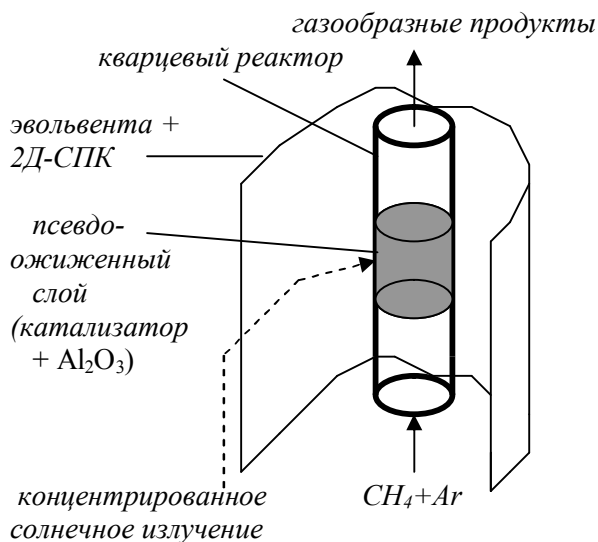


Рис. 3

Солнечный приемник-реактор (рис.3) состоял из кварцевой трубы диаметром 2 см, содержащей псевдоожоженный слой из Ni катализатора и зерен Al_2O_3 . Вторичный рефлектор, составленный из пары 2Д-СПК (составной параболический концентратор) с эвольвентой, обеспечивал равномерное облучение труба-

того реактора. При такой компоновке частицы катализатора доставлялись прямо под действие солнечного пучка. Псевдоожоженный слой, нагретый солнцем до 850 K , способствовал изотермической реакции в газовом потоке $\text{CH}_4\text{-Ar}$. По составу выходящего газа определили 40%-е химическое превращение CH_4 в H_2 за одно прохождение в течение 0,6 с через высоту слоя в 5 см. Полученный углерод состоял из одной-двух гранул, составленных из беспорядочно переплетенных нитей, включающих волокна и полые нанотрубки диаметром около 30 нм.

Выводы

Производство фуллеренов и нанотрубок в солнечных печах имеет преимущество при использовании углерода как в виде электропроводящего графитового стержня, так и в ином виде. Эти факторы плюс возможность разделения зон испарения и отжига в солнечной технологии являются сильными аргументами в ее пользу. Представляется затруднительным получение высокой температуры в маленькой печи, но возможности при использовании печи в 1000 кВт могут разрешить проблему получения фуллеренов и нанотрубок в нужном масштабе.

Литература

1. Chibante F.P., Tess A., Alford J., Diener M.D., and Smalley R.E. J. Phys. Chem., 1993, 97, 86-96.
2. Flamant G., Robert J.F., Marty S., Gineste J.M., Giral J., Rivoire B., Laplace D. Solar reactor scaling up. The fullerene synthesis case study. Energy, 2004, 29, 801-809.
3. Luxembourg D., Flamant G., Laplace D. Synthesis of single-walled carbon nanotubes at medium scale by solar energy. 12-th Int. Symp. SolarPACES, Oct. 6-8, 2004, Mexico, S5-311.
4. Flamant G., Luxembourg D., Robert J.F., Laplace D. Optimizing fullerene synthesis in a 50 kW solar reactor. Solar Energy, 2004, 77, 73-80.
5. Fields C.L., Pitts J.R., Mischler D., Bingham C., Lewandowski A., Schultz D.L., Bekkedahl T.A., Jones K.M., and Heben M.J. An update on solar fullerene production at the National renewable energy Laboratory. Solar Thermal Concentrating Technologies, Proceedings of the 8th Int. Symp., 1996, Koln, Germany, v.3, 1637-1652.
6. Laplace D., Bernier P., Jornet C., Vie V., Flamant G., Philippot E., Lebrun M. Evaporation of graphite using a solar furnace: production of fullerenes. Ibid., 1653-1669.
7. Laplace D. Carbon Nanotubes: the French solar approach. Solar Chemistry News, 1998, 6, 3.
8. Pat. 69528 UA, Cl. CO1 B31/02. Устройство для получения углеродных наноструктурных материалов в солнечной печи / Литвиненко Ю.М. – Публ. 15.09.2004.
9. Pitts R., Mischler D. Solar production of fullerenes and nanotubes. Solar Chemistry News, 1998, 6, 1-2.
10. Meier A., Weidenkaff A., Steinfeld A. Production of filamentous carbon and hydrogen by solar thermal catalytic cracking of methane. Solar Chemistry News, 1998, 6, 4.