

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ**ΑΝΘΡΑΚΑ: ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ****Α. Φ. Τρομπέτα, Α. Ντζιούνη, Γ. Κωνσταντόπουλος, Κ. Κορδάτος, Κ.Α. Χαριτίδης***

Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Να-
νοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας (R-Nano Lab), Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ηρώων
Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, Αθήνα, Ελλάδα
(* charitidis@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ερευνητική κοινότητα έχει επικεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στη διερεύνηση ποικιλίας τεχνολογικών εφαρμογών που σχετίζονται με τις νανοδομές άνθρακα και δη, τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που μπορούν οι τελευταίοι να προσδώσουν στα υλικά που ενσωματώνονται. Οι προοπτικές αξιοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολυπληθείς. Προκειμένου όμως να είναι εφικτή η εμπορευματοποίηση των εφαρμογών αυτών, είναι απαραίτητη η διασφάλιση ικανών ποσοτήτων υλικού, με το χαμηλότερο δυνατό κόστος και την υψηλότερη ποιότητα. Από τις διαθέσιμες μεθόδους παραγωγής CNTs, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) θεωρείται η πιο διαδεδομένη και μάλιστα η καταλληλότερη για μια αυξανόμενη, ακόμα και συνεχή παραγωγή, που μπορεί να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα.

Παρ' όλα αυτά, όπως κάθε μέθοδος σύνθεσης, έτσι και η CVD καλείται να αντιμετωπίσει προκλήσεις και εμπόδια που σχετίζονται τόσο με την παραγωγικότητα όσο και με την επαναληψιμότητα των παραγόμενων νανοδομών. Η μεγαλύτερη πρόκληση φαίνεται να επικεντρώνεται στον τρόπο συλλογής του παραγόμενου υλικού, προκειμένου να διασφαλιστεί η συνεχής λειτουργία. Για το λόγο αυτό, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη ενός κατακόρυφου συστήματος CVD με στόχο τη λειτουργία του ως αντιδραστήρα συνεχούς έργου. Παράλληλα, εντοπίζονται νέες προκλήσεις που αφορούν πλέον την αριστοποίηση του συστήματος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μέθοδος CVD χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή νανοδομών άνθρακα (νανοσωλήνων – CNTs ή νανοϊνών – CNFs), λόγω της ευελιξίας της τεχνικής ως προς το εύρος πρόδρομων ενώσεων και υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Η CVD ανήκει στις bottom-up τεχνικές σύνθεσης, επιτρέποντας το σχεδιασμό συστημάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα [1]. Τα συστήματα συνεχούς παραγωγής ελκύουν το ενδιαφέρον λόγω των ακόλουθων πλεονεκτημάτων: χαμηλότερη θερμοκρασία αντίδρασης, χαμηλότερο κόστος ανά μονάδα χρόνου παραγωγής, υψηλή καθαρότητα προϊόντος, ανάπτυξη προσανατολισμένων CNTs/CNFs κάτω από ορισμένες συνθήκες και υψηλή απόδοση παραγόμενων προϊόντων [2]. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται συνοπτικά η ανάλυση SWOT των συστημάτων CVD.



Σχήμα 1: Ανάλυση SWOT για συστήματα CVD προς παραγωγή CNTs/CNFs.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, φαίνεται ότι η παραγωγή συνεχούς λειτουργίας οδηγεί στην αύξηση της παραγόμενης ποσότητας προϊόντος, εξαλείφοντας καθυστερήσεις μεταξύ διαφορετικών παρτίδων, όπως συμβαίνει σε εργαστηριακό επίπεδο. Επίσης, η απουσία νεκρών χρόνων, οι οποίοι οφείλονται σε δευτερεύουσες, ενδιάμεσες δραστηριότητες, αυξάνει την παραγωγικότητα ανά μονάδα χρόνου. Για παράδειγμα, στην περίπτωση μιας ημισυνεχούς παραγωγής, ο μη παραγωγικός χρόνος περιορίζεται στις περιφερειακές δραστηριότητες (απομάκρυνση του προϊόντος που λαμβάνεται, ενδεχόμενος καθαρισμός, αντικατάσταση οποιουδήποτε από τα αντιδραστήρια κ.λπ.). Ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα των συνεχών μεθόδων παραγωγής CNTs/CNFs είναι η διατήρηση των ποιοτητικών χαρακτηριστικών του προϊόντος, όταν οι παράμετροι παραγωγής διατηρούνται σταθερές. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από αλλαγή μιας ή περισσοτέρων παραμέτρων σε διαφορετικές παρτίδες [3].

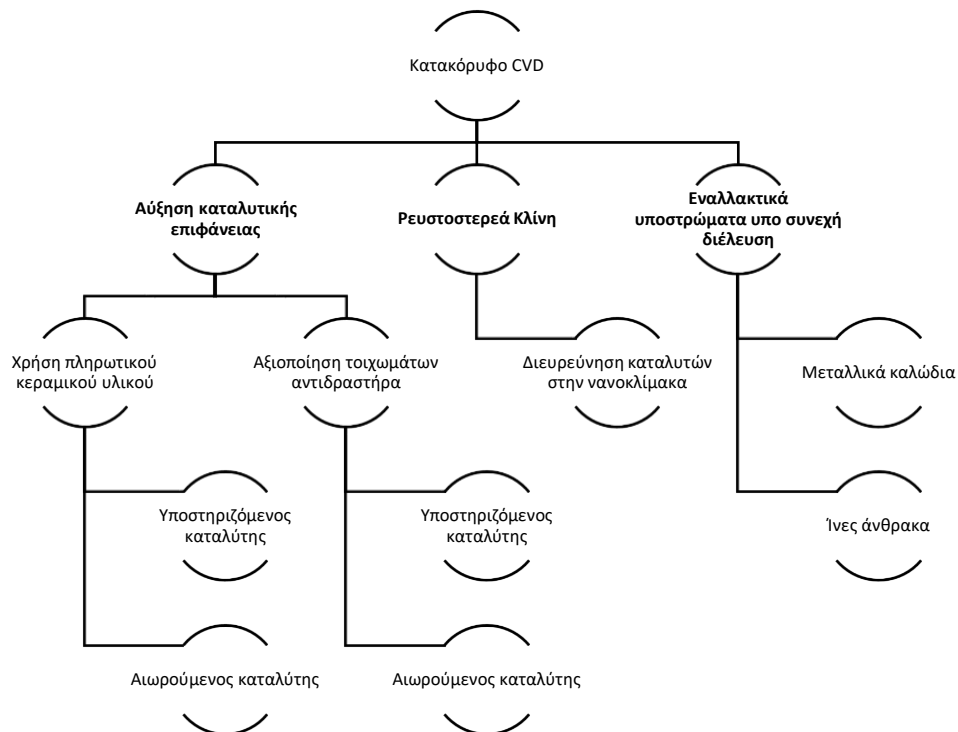
Ένας επιπλέον παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη σχετίζεται με την ανάγκη επανατροφοδότησης και συνεχούς παρουσίας καταλύτη, ειδικότερα κατά την προσέγγιση του υποστηριζόμενου καταλύτη. Σε αυτό εντάσσεται και η διαδικασία προετοιμασίας του καταλύτη. Αντίστοιχα, ο καθαρισμός του προϊόντος μετά την παραλαβή του για την απομάκρυνση των καταλυτικών υπολειμμάτων είναι μια διεργασία που έπεται της σύνθεσης, και δύναται να ενσωματωθεί σε ένα σύστημα συνεχούς παραγωγής [4].

Όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου προϊόντος, τα CNTs/CNFs που παρασκευάζονται με μεθόδους CVD συνεχούς λειτουργίας, είναι συνήθως μεγαλύτερων διαστάσεων από αυτά που λαμβάνονται από άλλες τεχνικές όπως η εκκένωση τόξου. Ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, είναι δυνατό να αναπτυχθούν πυκνές συστοιχίες CNTs/CNFs. Επιπλέον, τα CNTs/CNFs που παρασκευάζονται από συστήματα συνεχούς λειτουργίας, περιέχουν συνήθως περισσότερα δομικά ελαττώματα, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας αντίδρασης, η οποία δεν επιτρέπει δομικές αναδιατάξεις [5].

Από τις σχεδιαστικές παραμέτρους που μπορούν να ρυθμιστούν, διακρίνονται οι ακόλουθες: η βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης, η κατάλληλη πρόδρομη ένωση, σε συνδυασμό με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και η ρύθμιση των ροών των αντιδρώντων αερίων, μαζί με τη ρύθμιση των πιέσεων και αναλογιών των αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Ακόμα, ο τρόπος εισόδου του αντιδρώντος μίγματος, είτε αυτό είναι σε αέρια ή σε υγρή, ακόμα και σε στερεά φάση, φαίνεται να επιδρά στο μηχανισμό ανάπτυξης των CNTs/CNFs. Τέλος, το υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη των CNTs/CNFs, καθώς μπορεί να λειτουργήσει ως καταλυτικό υπόστρωμα, όπως παρουσιάζεται στη συνέχεια.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

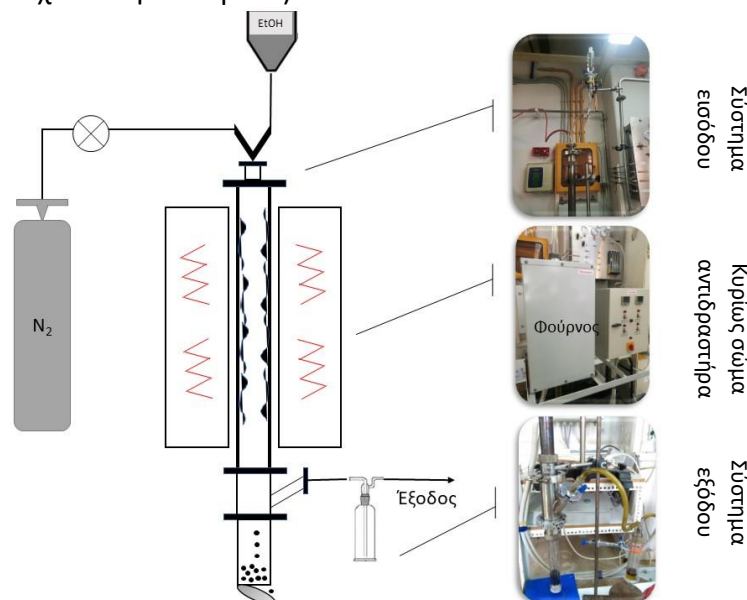
Στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η μελέτη ενός κατακόρυφου συστήματος CVD προς την επίτευξη μιας συνεχούς χημικής διεργασίας με δυνατότητα αύξησης της παραγωγής ινωδών νανοδομών άνθρακα (CNTs/CNFs) σε σχέση με το συμβατικό διαλείποντος έργου οριζόντιο σύστημα. Κύριος σχεδιαστικός στόχος είναι η ευχρηστία του συστήματος, ως προς τα στάδια της προετοιμασίας της πρόδρομης ένωσης, έως τη συλλογή του υλικού, με δυνατότητα επαναλήψιμης ρύθμισης των βασικών παραμέτρων της διεργασίας (θερμοκρασία, καταλυτικό υπόστρωμα, τροφοδοσία αδρανούς αερίου και πρόδρομης ένωσης). Επίσης, το σύστημα σχεδιάζεται με τρόπο ώστε να επιτρέπεται η εισαγωγή οποιασδήποτε οργανικής πρόδρομης ένωσης. Η εναπόθεση των υλικού πραγματοποιείται σε ωστενιτικό χάλυβα που παρουσιάζει διττό ρόλο, ως τοίχωμα αντιδραστήρα και ταυτόχρονα, ως καταλυτικό υπόστρωμα. Στο Σχήμα 2 παρατίθενται όλες οι δυναμικές εναλλακτικές που αφορούν την αύξηση της παραγόμενης ποσότητας στο υπάρχον κατακόρυφο σύστημα CVD του εργαστηρίου R-NanoLab, το οποίο σχεδιάστηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 2: Προοπτικές υπάρχοντος συστήματος κατακόρυφου CVD.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατόπιν του σχεδιασμού, της κατασκευής και διαμόρφωσης της κατακόρυφης διάταξης CVD, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ανάπτυξης CNTs/CNFs, τόσο με τη μέθοδο υποστηριζόμενου καταλύτη σε υπόστρωμα που συνίσταται από Fe, Cr, Mo, Ni (ανοξειδωτος χάλυβας), όσο και με τη μέθοδο του αιωρούμενου καταλύτη, κατά την οποία προστέθηκε φερροκένιο στην πρόδρομη ένωση άνθρακα. Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν αλκοόλες που εισήχθησαν στην ενεργό ζώνη του αντιδραστήρα στάγδην με την υποβοήθηση της βαρύτητας και της ροής αζώτου που εξασφαλίζει τις αδρανείς συνθήκες. Η πρόδρομη ένωση εισέρχεται σε θερμοκρασιακή βαθμίδα 600-750°C. Στο Σχήμα 3, παρουσιάζεται η διαγραμματική απεικόνιση του κατακόρυφου συστήματος CVD, που απαρτίζεται από: σύστημα εισόδου (παροχή αδρανούς αερίου και πρόδρομης ένωσης σε υγρή φάση), κύριο σώμα αντιδραστήρα (φούρνος), σύστημα εξόδου (συλλογή προϊόντος και διοχέτευση απαερίων).

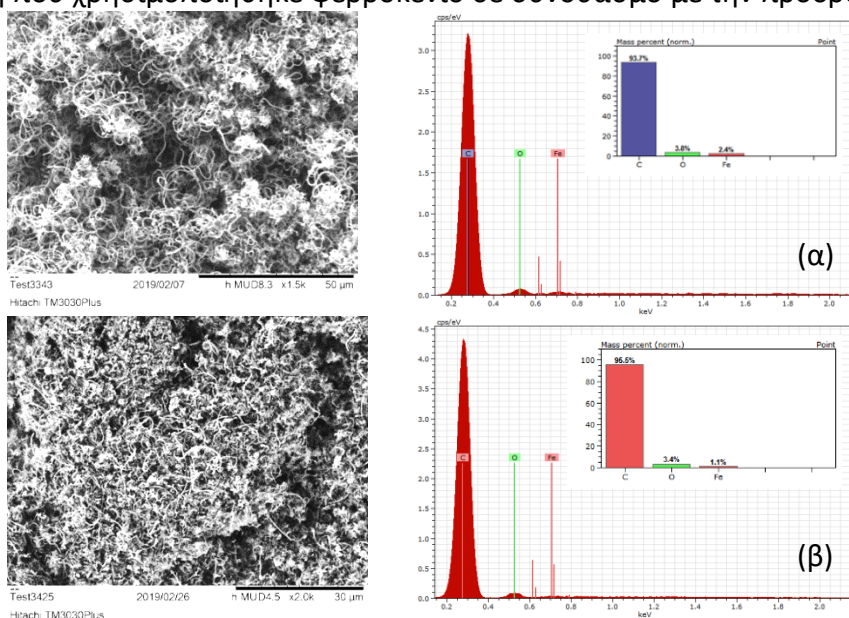


Σχήμα 3: Διαγραμματική απεικόνιση κατακόρυφου CVD στο R-NanoLab.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

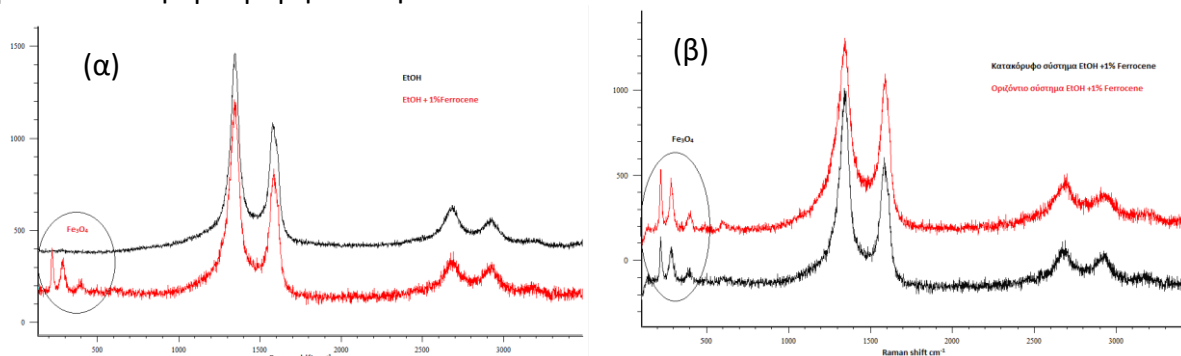
Χαρακτηρισμοί παραγόμενων προϊόντων

Ενδεικτικά παρατίθενται παρακάτω αποτελέσματα που αφορούν δύο χαρακτηριστικές συνθέσεις. Από την αντιπροσωπευτική παρατήρηση των δομών που παρήχθησαν στο κατακόρυφο σύστημα (Σχήμα 4) αποδεικνύεται ότι αναπτύχθηκαν CNTs και CNFs. Οι δύο εξεταζόμενες περιπτώσεις (προσθήκη φερροκενίου στην πρόδρομη ένωση ή αξιοποίηση αποκλειστικά του καταλυτικού τοιχώματος του αντιδραστήρα), κατέληξαν στην ανάπτυξη επιμηκών, ινωδών δομών με διαμέτρους $223 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$ (Σχήμα 4α) και $206 \text{ nm} \pm 45 \text{ nm}$ (Σχήμα 4β), αντίστοιχα, παρουσιάζοντας επιφανειακή τραχύτητα. Από την στοιχειακή ανάλυση αποδείχθηκε ότι στην καταλυτική ανάπτυξη συνεισφέρει ο σίδηρος, που προκύπτει είτε από το χάλυβα στη περίπτωση χρήσης του σωλήνα ως καταλυτικό υπόστρωμα ή από το φερροκένιο όταν χρησιμοποιείται ως αιωρούμενος καταλύτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε το διπλάσιο ποσοστό σιδήρου στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε φερροκένιο σε συνδυασμό με την πρόδρομη ένωση.



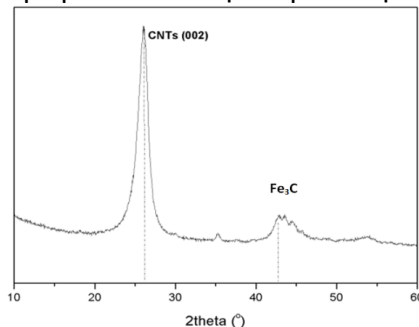
Σχήμα 4: SEM/EDX CNTs με πρόδρομη ένωση αιθανόλη. (α) Παρουσία φερροκενίου, (β) Απουσία φερροκενίου

Από την ανάλυση με φασματοσκοπία σκέδασης Raman διαπιστώνεται η ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών στους 1342 , 1588 και 2686 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις κορυφές D, G και 2D των νανοσωλήνων άνθρακα, αντίστοιχα. Οι κορυφές που εμφανίζονται στους 218 , 281 και 267 cm^{-1} αποδίδονται στον σχηματισμό οξειδίου του σιδήρου [6] από την παρουσία του φερροκενίου στη πρόδρομη ένωση.



Σχήμα 5. (α) Σύγκριση φασμάτων σκέδασης Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία ή απουσία φερροκενίου. (β) Σύγκριση φασμάτων σκέδασης Raman προϊόντων που παρασκευάστηκαν στο κατακόρυφο και το οριζόντιο σύστημα με πρόδρομη ένωση αιθανόλη παρουσία φερροκενίου.

Από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ των προϊόντων διακρίνεται η ύπαρξη της χαρακτηριστικής κορυφής (002) των γραφιτικών δομών των νανοσωλήνων για τιμή γωνίας $2\theta = 26,2^\circ$. Επιπροσθέτως, από την ανάλυση εμφανίζονται και κορυφές που οφείλονται στην παρουσία σεμεντίτη (Fe_3C) που παράγεται κατά την πυρόλυση.



Σχήμα 6: Ενδεικτικό ακτινοδιάγραμμα παραγόμενου προϊόντος.

Τελική αποτίμηση συστημάτων CVD

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των δυο διαθέσιμων συστημάτων CVD στο εργαστήριο R-NanoLab, τα οποία μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Συμπεραίνεται ότι το κατακόρυφο σύστημα προσφέρει ποικιλία πλεονεκτημάτων, τα οποία αντιμετωπίζουν τα μειονεκτήματα που παρουσιάζονται στο οριζόντιο.

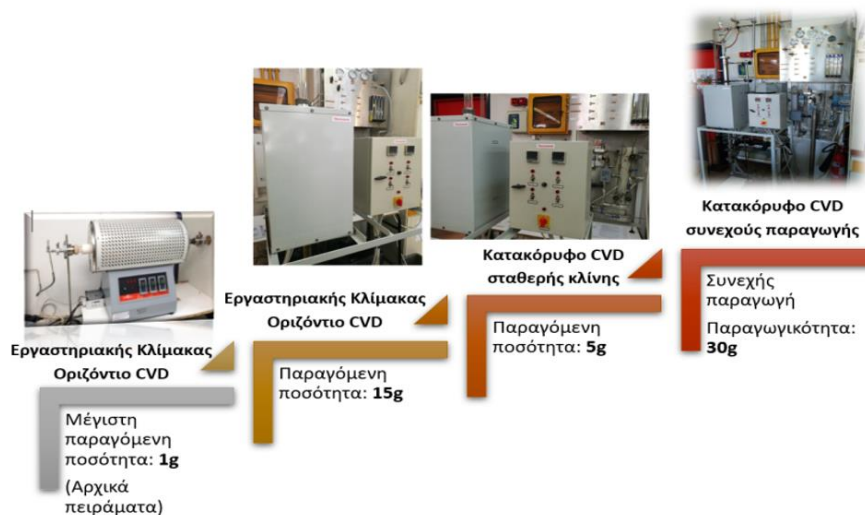
Πίνακας 1: Συγκριτική παράθεση συστημάτων CVD

| | Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|-----------------------|---|---|
| Οριζόντιο CVD | <ol style="list-style-type: none"> Εύκολη συνδεσμολογία Αξιοποίηση διαφορετικών υποστρωμάτων Ευκολότερη προσέγγιση υποστηριζόμενου καταλύτη | <ol style="list-style-type: none"> Απαραίτητη η απομάκρυνση/αλλαγή υποστρώματος Μικρότερη επιφάνεια αντίδρασης Απαραίτητη η ατμοποίηση των υγρών πρόδρομων ενώσεων για την εισαγωγή τους |
| Κατακόρυφο CVD | <ol style="list-style-type: none"> Συνεχής παραγωγή Χρήση τοιχωμάτων αντιδραστήρα ως καταλυτικό υπόστρωμα Εύκολη χρήση υγρών πρόδρομων ενώσεων Αξιοποίηση βαρύτητας για συλλογή προϊόντος Ευκολότερη προσέγγιση αιωρούμενου καταλύτη Ταχεία ψύξη/Μείωση συνολικού χρόνου και κατά συνέπεια κόστους (μειούμενος χρόνος χρήσης αδρανούς αερίου) παραγωγικής διαδικασίας | <ol style="list-style-type: none"> Μικρότερο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας Παραμένον προϊόν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα Ανάπτυξη κυρίως CNFs |

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν προκλήσεις που εμφανίζονται στα οριζόντια συστήματα CVD που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοδομών άνθρακα, στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε ο σχεδιασμός και η λειτουργία ενός κατακόρυφου συστήματος συνεχούς παραγωγής CNTs/CNFs ξεκινώντας από το μηδέν. Τα οφέλη της CVD αξιοποιήθηκαν και διερευνήθηκαν οι παράμετροι λειτουργίας, με στόχο το βέλτιστο σχεδιασμό για την επίτευξη συνεχούς παραγωγής CNTs/CNFs.

Η μελέτη ξεκίνησε αρχικά από ένα οριζόντιο σύστημα εργαστηριακής κλίμακας [7], όπως παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 7. Στη συνέχεια, σχεδιάστηκε ένα απλό σύστημα CVD, σταθερής καταλυτικής κλίνης, με στόχο να αποδειχθεί η δυνατότητα ανάπτυξης CNTs/CNFs σε έναν κατακόρυφο αντιδραστήρα ιδιοκατασκευής. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε μετάβαση από τη μέθοδο του υποστηριζόμενου καταλύτη, σε μια αντίδραση με αιωρούμενο καταλύτη. Ακολουθήθηκε συγκεκριμένη πειραματική πορεία, με πρόδρομη ένωση - οδηγό, τόσο για να βελτιστοποιηθεί η διάταξη μηχανολογικά όσο και για να αριστοποιηθεί η διεργασία. Η διάταξη τροποποιήθηκε και η ανάπτυξη των CNTs φάνηκε να είναι εφικτή στις περισσότερες των περιπτώσεων.



Σχήμα 7. Ανάπτυξη συστημάτων CVD από εργαστηριακή κλίμακα σε σύστημα συνεχούς παραγωγής.

Από την ανωτέρω μελέτη, συμπεραίνεται ότι η κατακόρυφη γεωμετρία του αντιδραστήρα, επιτρέπει την εύκολη παραλαβή του παραγόμενου υλικού, το οποίο κατακρημνίζεται λόγω βαρύτητας με τη βοήθεια του παρεχόμενου αδρανούς αερίου. Έτσι, το υπόστρωμα ανανεώνεται για την ανάπτυξη υλικού εκ νέου.

Πλέον, καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε νέες προκλήσεις, οι οποίες σχετίζονται με την αύξηση της παραγωγής ανά ώρα, κατόπιν διερεύνησης του βέλτιστου συνδυασμού πρόδρομων ενώσεων: πηγής άνθρακα και καταλύτη, λαμβάνοντας υπόψη την απόδοση, αλλά και τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο των ουσιών. Παράλληλα, απαιτείται η παραμετροποίηση και ρύθμιση των ροών και πιέσεων που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας για πλήρη έλεγχο της αντίδρασης. Ακόμα, τροποποιήσεις μπορούν να επέλθουν στο εισόδο και εξόδο, ώστε να είναι εφικτή η εισαγωγή πρόδρομης ένωσης σε στερεά μορφή και η αυτοματοποιημένη παραλαβή προϊόντος, αντίστοιχα. Τέλος, για τη βιώσιμη λειτουργία της διεργασίας, ανανεώσιμες πηγές άνθρακα μπορούν να εξεταστούν, προκειμένου να ενισχυθεί η κυκλική οικονομία.

Σε μελλοντική έρευνα, η διεργασία συνεχούς ανάπτυξης νανοδομών άνθρακα, μπορεί να εξελιχθεί με προσθήκη επιπλέον σταδίων για τον καθαρισμό των παραγόμενων υλικών, με στόχο την κατασκευή μίας πλήρους ολοκληρωμένης μεθόδου συνθέσεως ενός σταδίου, από την εισαγωγή του καταλύτη έως το τελικό προϊόν. Αυτή η ολοκληρωμένη διαδικασία θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη μεγάλων ποσοτήτων CNTs/CNFs, υψηλής καθαρότητας, σε μικρότερο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τις τρέχουσες διεργασίες, επιτρέποντας την οικονομική και μαζική παραγωγή υψηλής ποιότητας νανοδομών άνθρακα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Modified Cost Effective Fibre Based Structures with Improved Multi-Functionality and Performance –MODCOMP, Αρ. Συμβολαίου: 685844», που χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.A. Charitidis, P. Georgiou, M.A. Koklioti, A.F. Trompeta, V. Markakis V. Manuf. Rev. 1 (2014) 11.
- [2] M. Kumar, Y. Ando. J. Nanosci. Nanotech, 10 (2010) 3739-3785.
- [3] F. Danafar, A.Fakhru'l-Razi, M.A. Mohd Salleh, D. R. Awang Biaka, Chem. Eng. J. 155 (2009) 37-48.
- [4] L. Siang Ying, et al. Ind. Eng. Chem. 17(3) (2011) 367-376.
- [5] M. Montieux, et al. Introduction Springer Handbook of Nanotechnology. Springer (2007) 47-118.
- [6] P.C. Panta, C.P. Bergmann. J. Material Sci. Eng. 5 (2015) 1.
- [7] A.F. Trompeta, M. Koklioti, D. Perivoliotis, I. Lynch, C.A. Charitidis. J. Clean. Prod, 129 (2016) 384-394.