

МНОГОКАНАЛЬНОСТЬ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2021 г. М. Б. Шавелкина^{а, *}, П. П. Иванов^{а, **}, Р. Х. Амиров^{а, ***}, А. Н. Бочаров^{а, ****}

^а Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*e-mail: mshavelkina@gmail.com

**e-mail: peter-p-ivanov@yandex.ru

***e-mail: amirovravil@yandex.ru

****e-mail: bocharov@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 13.05.2021 г.

Представлены результаты экспериментального исследования влияния соотношения С : Н в составе прекурсора на свойства углеродных наноструктур при синтезе в плазменных струях гелия. С помощью термодинамического анализа проведено исследование промежуточных продуктов в высокотемпературной области плазменной струи.

Ключевые слова: плазмохимия, синтез, углеродные наноструктуры, плазмотрон постоянного тока, разложение углеводородов, состав плазмы, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0367292121100097

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение газоразрядной плазмы во многих плазмохимических процессах позволяет рассматривать этот подход как один из перспективных методов синтеза углеродных наноструктур с высокой производительностью. В отличие от традиционных химических реакций в плазмохимических системах принимает участие большое число реакционно-способных частиц, что ведет к многоканальности процесса [1]. Это означает, что один и тот же суммарный процесс в зависимости от параметров плазмы (тип разряда, энерговклад, давление и т.п.) может происходить различными путями. Следовательно, изменяя параметры процесса синтеза в газоразрядной плазме, можно получить углеродные наноструктуры с разными свойствами. Как правило, исследования с использованием конкретного типа разряда проводились в узком интервале параметров. При использовании атмосферного микроволнового разряда мощностью до 1.8 кВт выход графена составил 1.8% от общего расхода углерода [2]. Авторы [3], используя плазму микроволнового разряда (600 Вт) при 11 Торр вырастили вертикальные углеродные нанотрубки. Дуговой разряд при давлении 700–1000 Торр в среде гелия с водородом применен для синтеза графена с числом слоев от двух до четырех [4]. В 1991 году углеродные нанотрубки были впервые обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда

между графитовыми электродами при 500 Торр [5]. Графен может быть получен с помощью индукционного высокочастотного разряда [6]. Kim J, и др. [7] использовали плазму постоянного тока для синтеза малослойного графена, разлагая этанол.

В работе [8] нами была показана возможность создания универсального подхода на основе плазмотрона постоянного тока для синтеза ряда углеродных наноструктур. При варьировании параметров пиролиза метана в струях плазмы чистого азота в интервале давлений от 100 до 710 Торр получены углеродные нанотрубки и графен. Известны работы, в которых для увеличения содержания sp^2 – гибризованного атома углерода в наноструктурах в плазму азота или гелия добавляют водород [9]. Цель настоящей работы заключается в исследовании механизма образования углеродных наноструктур в плазменных условиях без дополнительного введения водорода в плазмохимическую систему. Задача экспериментального исследования состоит в установлении зависимости морфологии углеродных наноструктур от соотношения С : Н в прекурсор углерода при синтезе в плазменных струях гелия, генерируемых плазмотроном постоянного тока. Задача численного моделирования заключается в установлении природы реагирующих компонентов в интервале температур предшествующем

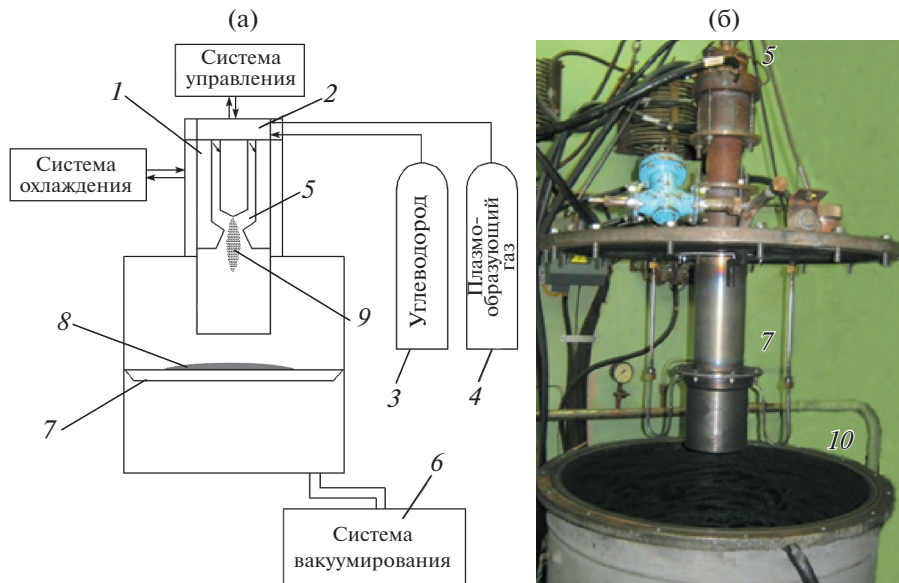


Рис. 1. Схема (а) и фотография установки (б). 1 – Графитовая вставка, 2 – система регулирования подачи газов, 3 – баллон с углеводородом, 4 – баллон с плазмообразующим газом, 5 – плазмотрон, 6 – водокольцевой насос, 7 – коллектор, 8 – углеродный осадок, 9 – плазменная струя, 10 – вакуумная камера.

нуклеации газофазных предшественников углеродных наноструктур.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Серия экспериментов проведена на установке для синтеза углеродных наноструктур, представленной на рис. 1. Основным элементом плазмохимического реактора является плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом анода и вихревой стабилизацией плазменной струи. Выбор данного плазмотрона обусловлен его стабильными характеристиками при использовании в работах [10, 11] для упрочнения железнодорожной стали плазменной струей азота. Для применения плазмотрона в синтезе его модифицировали: в нем был увеличен разрядный промежуток до 2 мм и укорочен изолятор. В качестве плазмообразующего газа использовался гелий марки А. Расход гелия был подобран экспериментально и составил 0.5–0.75 г/с. Значение силы тока (400 А) было определено из вольтамперной характеристики, когда наблюдается монотонно возрастающий характер кривой. При этом токе мощность плазмотрона варьировалась в пределах 28–40 кВт. Давление в плазмохимическом реакторе в пределах 100–740 Торр создавалось с помощью водокольцевого насоса.

Одновременный ввод инертного газа и прекурсора углерода [12] позволяет сформировать плазмообразующую смесь и варьировать в ней соотношение С : Н. Из доступных углеводородов использовались: ацетилен (расход 0.051–0.158.

г/с) (1 : 1), смесь из пропана с бутаном в соотношении 30 : 70% (расход 0.097–0.301 г/с) (1 : 2.6) и метан технический (0.153–0.368 г/с) (1 : 4). Расходы углеводородов установлены экспериментально, когда при работе плазмотрона на смеси гелий/углеводород колебание установленных параметров (ток, напряжение дуги) не превышало 5%.

В целом, преимуществом предлагаемого метода синтеза является возможность варьирования условий синтеза в широких пределах (расходы и типы плазмообразующих газов, прекурсоров углерода, давление в плазмохимическом реакторе, мощность плазмотрона), что отличает данный подход от методов, основанных на микроволновом [13] или ВЧ [14] разряде, а также дугового метода [5].

Синтезированные в плазменных струях образцы представляли собой черный порошок, который исследовался без предварительной обработки (с помощью ультразвука или органических соединений) сканирующим электронным микроскопом MIRA 3 TESCAN и синхронным термическим анализатором STA 409PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos, NETZSCH. Используемые в работе методы характеризации образцов подробно описаны нами в работе [8].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты по разложению гелий/пропан-бутановой смеси показали, что в зависимости от давления в реакторе и скорости расхода углеводорода

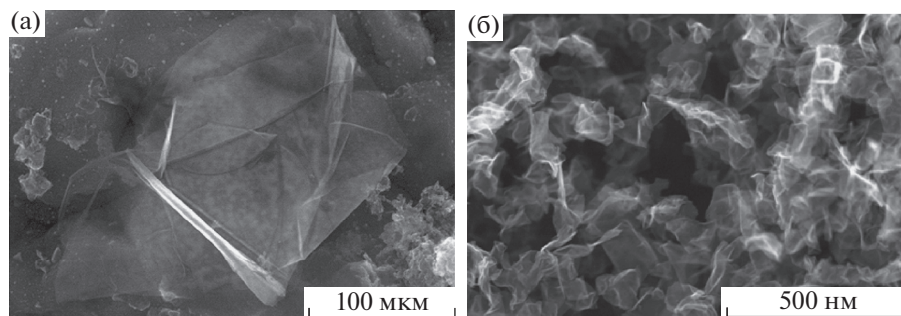


Рис. 2. Морфология совокупности графеновых листов, синтезированной при разложении $C_3H_8-C_4H_{10}$ в струе плазмы гелия при 350 Торр (а) и 710 Торр (б). Расход $C_3H_8-C_4H_{10}$ – 0.097 г/с.

морфология графена меняется от структуры в виде смятого листа до крупных свободно ориентированных хлопьев с латеральным размером 1000 нм при 350 и 710 Торр (рис. 2) или формируются углеродные нанотрубки диаметром 20–50 нм (рис. 3). При добавлении ацетилена такие трубчатые структуры не обнаружены во всем исследуемом интервале давлений 100–740 Торр, но были получены графеновые структуры с латеральным размером более 1 мкм, а при 710 Торр наблюдается образование графеновых листов, на поверхности которых формируются вспученные области (рис. 4а). Согласно проведенным исследованиям [15] это структура является гидрированным графеном, а вспученные области – графаном. При нагревании образцов гидрированного графена до 1300 К на термогравиметрической кривой наблюдаются характерные максимумы, обусловленные выделением H_2 (рис. 4б). При введении метана, у которого $C : H = 1 : 4$, образование углеродных нанотрубок также не наблюдалось, но при 350–500 Торр были синтезированы графеновые нано-

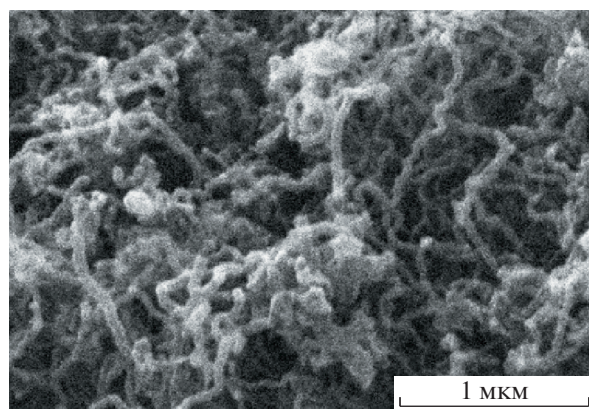


Рис. 3. Морфология совокупности углеродных нанотрубок, синтезированных при разложении $C_3H_8-C_4H_{10}$ в струе плазмы гелия при 710 Торр. Расход $C_3H_8-C_4H_{10}$ – 0.301 г/с.

стенки, представляющие собой ряды вертикальных листов (рис. 5). При расходе метана 0.153 г/с и давлении 350 Торр синтезировались графеновые листы с латеральным размером менее 200 нм. Термический анализ этих продуктов синтеза показал, что максимальные потери массы происходят в узком интервале температур 450–650°C, как и у авторов [4], которые исследовали отожжённые образцы графена. Таким образом, увеличение концентрации водорода от 1 до 4 в составе плазмообразующей смеси гелий/углеводород позволяет синтезировать разнообразные углеродные наноструктуры. При отношении 1 : 4 в прекурсоре углерода у синтезированных графеновых структур наблюдается наибольшая кристалличность.

Теоретический анализ влияния водорода на высокотемпературные процессы в гелиевой плазме при введении разных типов углеводородов проводился с помощью квазиодномерной изобарической модели плазменной струи. Подробно методика расчета описана в работе [16]. Численное моделирование состава газофазных компонентов в плазменной струе проведено в предположении локального термодинамического равновесия, используемого в исследовании плазмохимических процессов [17] и являющимся стандартным подходом для электрической дуги при токах 300–500 А и атмосферном давлении [18, 19]. Авторы [20] исследовали синтез графена при разложении паров этанола в потоке аргона СВЧ-разряда атмосферного давления, рассматривая процесс нуклеации углерода как тонкое взаимодействие между термодинамическими и кинетическими факторами. Термодинамические расчеты авторы провели в предположении локального теплового равновесия, исходя из того, что в системе отсутствуют молекулы и радикалы в возбужденном состоянии и устанавливается равенство температуры газа, электронной и колебательной температур. В работе [21] нами оценивалась химическая кинетика процесса разложения пропан-бутановой смеси в струе плазмы

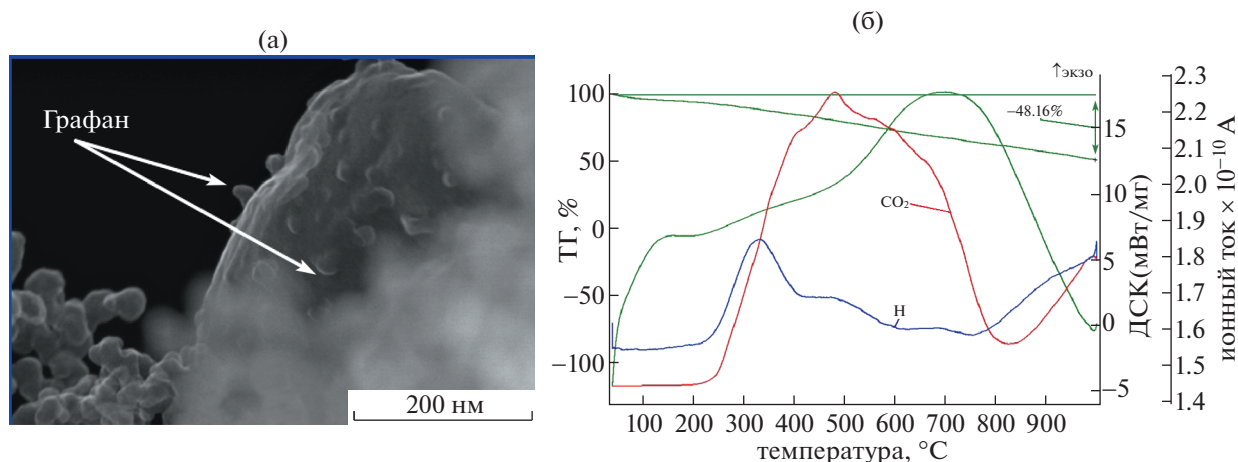


Рис. 4. Морфология гидрированного графена, синтезированного при разложении C_2H_2 в струе плазмы гелия при 350 Торр (а), его термический анализ (б).

гелия, истекающей из плазмотрона. Было показано, что вне плазмотрона состав может быть неравновесным или на некоторое время в нем устанавливается частичное химическое равновесие для некоторых компонентов в выбранном диапазоне температур. Учитывая эти расчеты и условия для проведения эксперимента (электродуговой плазмотрон, высокие токи, давление вблизи атмосферного), мы предполагаем в системе локальное термодинамическое равновесие.

Исходными данными для расчетов являются следующие: давление в реакторе 500 Торр, соотношение расходов He / углеводород составляет 7.5 / 1. Начальная температура плазмы – 8000 К. На рисунке 6 показан состав компонентов газовой фазы в плазменной струе гелия при разложении ацетилена ($C : H = 1 : 1$) (а), пропан-бутановой смеси ($C : H = 1 : 2.7$) (б) и метана ($C : H = 1 : 4$)

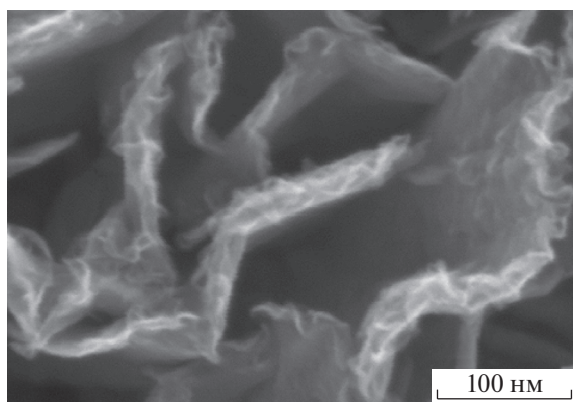


Рис. 5. Морфология совокупности графеновых наностенок синтезированных при разложении CH_4 в струе плазмы гелия при 350 Торр.

(в) в температурном диапазоне от 2500 К до 4500 К, где происходит нуклеация углерода [16]. При разложении прекурсоров формируется следующий ряд частиц: $C, C_2, C_3, H, H_2, C_2H_2, C_2H, C_3H, C_4H_2, C_5, C_{gr}$ (графит). Такой же ряд образуется при разложении легких углеводородов при синтезе углеродных наноструктур в плазменных условиях [23–25]. Из рисунка ба–в видно, что отличаются составы концентрациями основных “строительных блоков”: C, C_2 и CH (суммарный радикал) [20, 26]. Наибольшее содержание C_2 наблюдается в составе, образовавшемся при разложении ацетилена, наименьшее при использовании – метана. С концентрацией водорода, наблюдается обратная картина. Молекулярный водород в больших количествах образуется при разложении метана. В работе [20] отмечается роль димера C_2 в формировании графена как основного источника sp^2 углерода. А дополнительным его источником является C_2H . Наибольшая концентрация компоненты C_2H в наших условиях приходится на состав, отвечающий разложению метана, когда наблюдается наибольшая скорость расхода C . Таким образом, концентрации C_2 и C являются определяющими в процессе синтеза, но их соотношение зависит от концентрации H . В выводах [20] утверждается, что существует корреляция между изменениями плотности C_2 и C и sp^2/sp^3 . Образование sp^3 углерода связано с присутствием водорода. Чем больше H , тем больше sp^3 углерода и тем меньше C . Можно предположить, что это условия для формирования гидрированного графена или сажи. Состав с большой концентрацией C_2 по отношению к C и высоким молекулярным H приводит к формированию sp^2 углерода, графеноподобной структуры. В [22] авторы определили, что температура 3500 К является

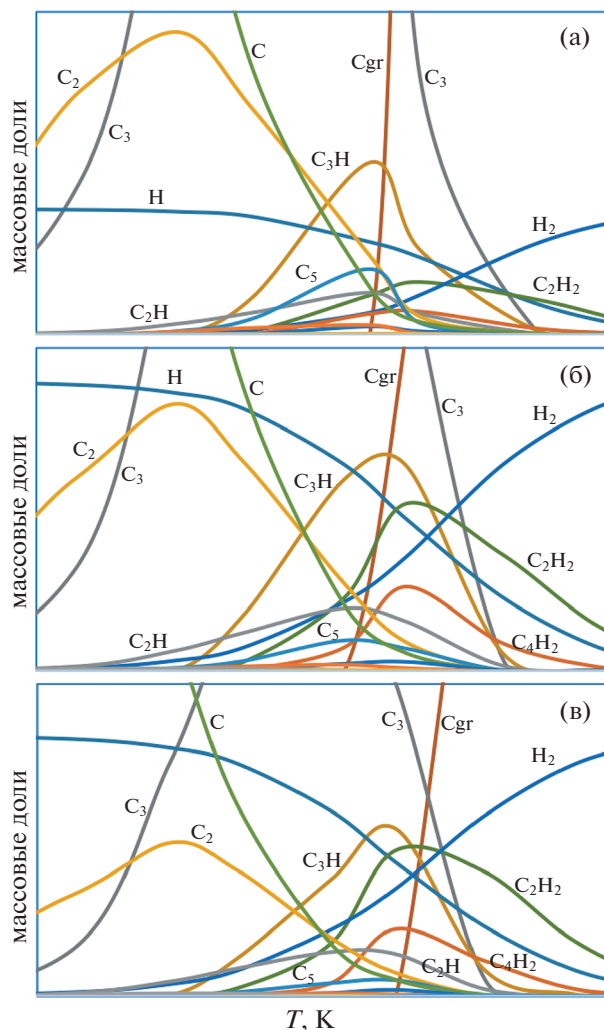


Рис. 6. Эволюция состава по мере охлаждения плазменной струи гелия с добавкой C_2H_2 (а), $C_3H_8-C_4H_{10}$ (б), CH_4 (в).

ся критической. Состав углеродных кластеров при ней предопределяет дальнейшие превращения. В целом, в плазменных струях постоянного тока в области температур 2500–4500 К можно выделить два процесса, связанных с превращением атомарного водорода в молекулярный (от 2500 до 3200 К) и превращением углеродного пара в твердый углерод (Cgr) (от 3200 до 2500 К). Протекание этих процессов зависит от темпа охлаждения плазменного потока (рис. 7 и 8). Из рис. 7 и 8 видно, что характер охлаждения плазмы в осевом и радиальном направлениях существенно отличается. Вдоль оси он приближен к экспоненте, а по радиусу наблюдается прямая зависимость. При разложении ацетилена и пропан-бутановой смеси на профиле кривых изменения температуры по оси потока наблюдается экстремум в области 3200 К (рис. 7). А по радиусу потока близки про-

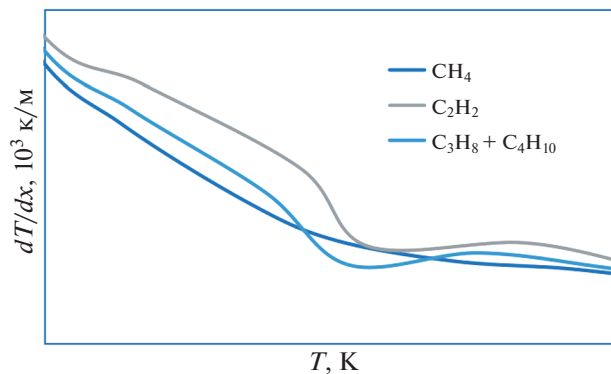


Рис. 7. Изменение температуры в осевом направлении плазменной струи гелия при введении в нее CH_4 , C_2H_2 и $C_3H_8-C_4H_{10}$.

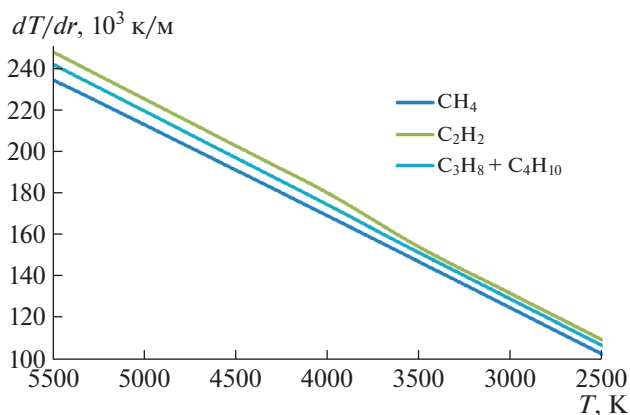


Рис. 8. Изменение температуры в радиальном направлении плазменной струи гелия при введении в нее CH_4 , C_2H_2 и $C_3H_8-C_4H_{10}$.

фили для метана и пропан-бутановой смеси. В результате, при соотношении С : Н равном 1 : 1 процесс протекает при более высоких температурах, с увеличением водорода до 1 : 2.6 процессы протекают в несколько низких диапазонах температур и при соотношении 1 : 4 компоненты претерпевают превращения при наиболее низких температурах. Таким образом, продолжительность пребывания газообразного предшественника (Cgr) в области высоких температур зависит от концентрации Н. В работе [26] на основе оптической диагностики плазменных потоков, образованных при разложении CH_4 в H_2 , было показано, что основной вклад в рост графена вносит соотношение С/Н. При отклонении от оптимального значения появляются конкурирующие эффекты, но какой именно эффект оказывает атомарный Н не выявлено.

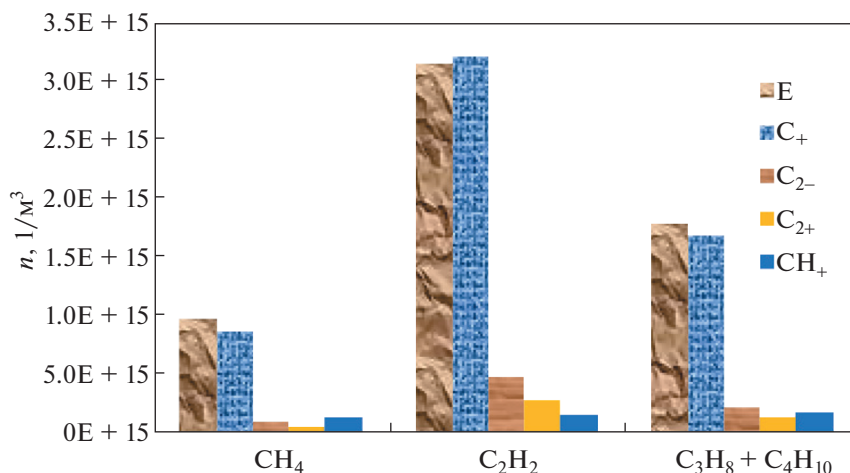


Рис. 9. Плотность заряженных частиц в области конденсации твердого углерода.

На рис. 9 представлена гистограмма с обобщенным результатом по составу заряженных частиц в начале конденсации. Оказалось, что достаточно одного атома водорода в молекуле прекурсора, чтобы снизить концентрацию CH^+ . При этом нет зависимости между соотношением C/CH и соотношением $\text{C} : \text{H}$ в прекурсоре. Для ацетилена соотношением C/CH составляет 23, для пропан-бутана – 21, для метана – 75.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показана возможность синтеза графена, углеродных нанотрубок, графеновых наностенок и гидрированного графена в плазменных струях гелия, генерируемых плазмотроном постоянного тока, за счет применения разных типов прекурсоров углерода, без дополнительного введения в реактор H_2 . Установлено, что соотношение $\text{C} : \text{H}$ в прекурсоре углерода влияет на структурно-морфологические свойства синтезируемых материалов. Чем больше водорода в составе прекурсора тем выше степень чистоты наноструктуры. Концентрация водорода в плазменном потоке влияет также на механизм образования наноструктуры. Нуклеация углерода может происходить в объеме, тогда формируется свободно ориентированный графен, или на поверхности (образуются графеновые наностенки).

Эффект влияния H исследовался с помощью термодинамического анализа. Определены компоненты с наибольшей концентрацией в потоке. Это: C , C_2 , CH , H и H_2 . Установлено, что на темп охлаждения плазменного потока по оси и в радиальном направлении влияет на содержание в нем H , которое зависит от состава исходного углеводорода. Показано, что H влияет на соотношение концентраций C_2 и C , которое отвечает за рост

графенового слоя. Однако закономерности влияния содержания водорода в прекурсоре на соотношение компонентов в газовой фазе в высокотемпературной области плазменной струи не обнаружено.

В целом, показана многоканальность синтеза углеродных наноструктур в плазменных струях плазмотрона постоянного тока. Увеличение концентрации H в плазменном потоке приводит к новым реакциям, в результате которых изменяется состав реагирующей системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-08-00081)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Ю.А. // Мат. 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново: ИГХТУ. 1999. С. 6.
2. Dato A. // J. Mater. Res. 2019. V. 34. P. 214. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.470>
3. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. // Chem. Vap. Depos. 2005. V. 11. № 3. P. 127. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.1558>
4. Li N., Wang Z., Shi Z. Physics and Applications of Graphene – Experiments / Ed. By Mikhailov S. In-Tech. 2011. Chapter 2. <https://doi.org/10.5772/14961>.
5. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. P. 56. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
6. Zhang H., Cao T., Cheng Y. // Carbon. 2015. V. 86: P. 38.
7. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 095601.
8. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh., Isaakaev E.Kh. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 294005. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aacc3d>

9. *Singh M., Sengupta A., Zeller K., Skoptsov G., Van der Wal R.L.* // Carbon. 2019. V.143. P. 802–813. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.082>
10. *Исакаев Э.Х.* Дисс. докт. техн. наук. М.: ОИВТ РАН, 2002. 84 с
11. *Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф.* // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1. С. 105.
12. Патент на изобретение № 2556926, Российская Федерация, : опубл. 20.07.2015 / *Р.Х. Амиров, М.Б. Шавелкина, В.И. Киселев, В.А. Катарджис, Д.И. Юсупов.* 8 с
13. *Dato A.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. P. 214.
14. *Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 1. С. 1.
15. *Shavelkina M., Amirov R.* // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 1. P. 102.
16. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Vocharov A.N., Amirov R.Kh.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2019. V. 52. P. 495202. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab4075>
17. *Пархоменко В.Д., Полак Л.С., Сорока П.И., Цыбулев П.Н, Мельников В.И., Гуськов А.Ф.* Процессы и аппараты плазмохимической технологии. Киев: “Вища школа”, 1979.
18. *Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Мордынский В.Б., Тюфтяев А.С., Хачатурова А.Г.* // Физика и химия обработки материалов. 2013. Т. 2. С. 25.
19. *Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121.
20. *Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. 015013.
21. *Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. № 2; <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab61e3>
22. *Harris P.J.F.* // Carbon. 2007. V. 43. P. 229.
23. *Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Orr-Ewing A.J.* // Appl. Phys. 2007. V. 102. 063310.
24. *Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T.A., Detering B.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 1425.
25. *Bundaleska N., Tsyganov D., Dias A., Felizardo E., Henriques J., Dias F., Abrashev M., Kisoovski J., Tatarova E.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2018. 20. 13810.
26. *Sandoz-Rosado E., Page W., O'Brien D., Przepioski J., Mo D., Wan B., Ngo-Duc T.-T., Gacusan J., Winter M.W., Meuyappan M.* // J. Mater. Res., 2014. V. 29.417