ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 5, с. 411–414

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 533.9.07

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА НА СВОЙСТВА ГРАФЕНА

© 2020 г. М. Б. Шавелкина[a], *, П. П. Иванов[a], А. Н. Бочаров[a], Р. Х. Амиров[a]

[a] Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

*E-mail: mshavelkina@gmail.com

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.
После доработки 27.03.2020 г.
Принята к публикации 20.04.2020 г.

Проведены теоретические и экспериментальные исследования синтеза графена при введении азота в струю плазмы гелия, генерируемую плазмотроном постоянного тока мощностью до 40 кВт при давлении 350 Торр. В качестве источников углерода применена пропан-бутановая смесь. Методами сканирующей микроскопии, комбинационного рассеяния света и синхронного термического анализа установлено, что при добавлении азота в соотношении 1 : 1.22 в струю плазмы гелия меняется морфология продуктов синтеза от графеновых хлопьев до углеродных нанотрубок. Численное моделирование процесса показало, что в струях гелия при добавлении азота вместо C60 и C80 появляются молекулы цианополиинов HC_9N и $HC_{11}N$, содержащие много атомов углерода.

Ключевые слова: синтез, плазма, конверсия углеводородов, графен, углеродные нанотрубки, квазиодномерное течение

DOI: 10.31857/S0023119320050137

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, введение примесей в решетку кристаллов является наиболее эффективным способом регулирования их свойств [1]. Такой же эффект наблюдается и для наноразмерных структур. Целый цикл экспериментальных и теоретических работ посвящен способам введения разнообразных примесных атомов в решетки углеродных нанотрубок и графена и изучению свойств образовавшихся гетероструктур. В работах [2, 3] показано, что для атомов N, F, Co, Fe, Au, Pt, Gd, O более характерно не их внедрение в решетку, а адсорбция на углеродной сетке (или на краевых срезах, например, графеновых лент). Это подтверждается исследованиями N-графена, синтезированного с помощью СВЧ разряда [4]. Полученные гетероструктуры на основе графена или углеродных нанотрубок обладают уже большим потенциалом для применения в микроэлектронике, химических источниках тока, медицине и других областях [5–7].

Цель данной работы заключается в исследовании процесса селективного синтеза углеродных наноструктур при конверсии углеводородов в плазменных струях варьируемого состава, генерируемых мощным плазмотроном постоянного тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Установка для плазмохимического синтеза углеродных наноструктур включает: плазмотрон постоянного тока с расширяющимся выходным анодом, вакуумную камеру, водокольцевой насос, системы охлаждения водой, системы подвода энергии, датчики давления, расходомеры, термопары (рис. 1). Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [8]. Суть метода заключается в одновременной подаче смеси углеводородов с плазмообразующим газом в плазмотрон, где происходит образование углеродного пара, с последующим резким охлаждением которого в проточном тракте реактора образуется сажевый осадок. Скорость подачи углеводородов, расход плазмообразующего газа и мощность плазмотрона варьировались независимо друг от друга. Для экспериментальных условий электрическая мощность плазмотрона была установлена до 40 кВт. В качестве плазмообразующих газов использовался гелий марки А и азот газообразный особой чистоты 1 сорт (ГОСТ 9293-74, НИИ КМ). В качестве прекурсора углерода была применена распространенная зимняя смесь из пропана с бутаном с массовым соотношением 65:35. Для каждого эксперимента ввод углеводородов осуществлялся после установления температурного поля в коллекторе (определяемого хромо-алюмелевой термопарой).

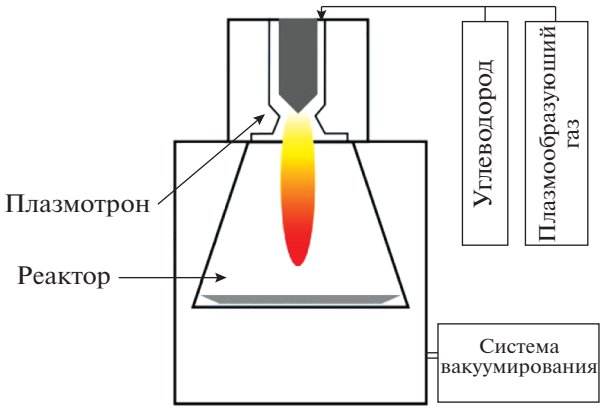

Рис. 1. Схема установки.

Продолжительность опытов составляла 5–20 мин. Условия эксперимента представлены в табл. 1.

Продукты синтеза в виде черного порошка характеризовались методами, учитывающими специфику наноматериалов.

Непосредственная регистрация размерных параметров и изображения проведена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Hitachi S5500 с технологией in-lens и микроскоп Nova NanoSem 650 со стандартной методикой).

Эффективность синтеза, фазовый состав и термостабильность углеродных продуктов оценивались с помощью синхронного термоанализатора STA 409PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos, (NETZSCH) при нагревании со скоростью 10 K/мин в динамическом токе атмосферного воздуха (расход 30 мл/мин). Разрешение термовесов – 2 мкг. В качестве образца сравнения в методе ДТА использовали прокаленный оксид алюминия.

Для определения свойств наноразмерных структур применялась спектроскопия комбинационного рассеяния (Ntegra Spectra, лазер с длиной волны 532 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация образцов

На рис. 2 представлены изображения морфологии образцов, полученных при конверсии углеводородов при давлении 350 Торр. Из рис. 2а и 2б видно, что в случае применения чистого гелия в качестве плазмообразующего газа формируются графеновые хлопья с латеральным размером 100–200 нм (рис. 2а), а при добавлении азота в струю гелия, а затем пропан-бутановой смеси после стабилизации температур в реакторе, в сажевом осадке формируются углеродные нанотрубки (УНТ) между слоев графеновых хлопьев (рис. 2б). Причем, как видно из рисунка, трубки в виде нитей одного диаметра, составляющего 20 нм.

Присутствие не только азота, но и УНТ в образце, приводит к изменению термостабильности совокупности графеновых хлопьев, синтезированных при конверсии пропан-бутановой смеси в плазме гелия с добавкой азота [9]. На рис. 3 представлено изменение массы образца при нагревании до 1000 K. Согласно масс-спектроскопическому исследованию, основная потеря массы образца связана с выделением CO_2, как и для графена. С увеличением температуры увеличивается выделение CO_2 и уменьшается выделение NO, но не наблюдается выделение H или H_2.

Полученный при использовании зеленого лазера спектр на рис. 4 соответствует типичному, измеренному в разных областях совокупности графеновых хлопьев. Он характеризуется наличием трех наиболее заметных пиков. Интенсивный G-пик при 1580 см$^{-1}$, связанный с наличием C–C связей в разных углеродных материалах, и 2D пик при 2706 см$^{-1}$, активируемый процессом рассеяния второго порядка в гексагональных углеродных циклах. Это является доказательством того, что синтезированные образцы обладают свойствами графена. Пик D, расположенный на 1350 см$^{-1}$, и небольшое плечо пика G (D') обусловлены наличием sp^3-углерода и/или краевых эффектов, предположительно, вызванных присутствием H и N [5].

Квазиодномерное моделирование

Для проведения квазиодномерных расчетов в предположении локального термодинамического равновесия в качестве исходного эксперимента берем конфигурацию согласно табл. 1. Расчет равновесного состава производится методом минимизации функции Гиббса для набора индивидуальных веществ из базы данных ИВТАНТЕРМО [10], дополненного набором C40, C60, C80 и C999 из [11],

Таблица 1. Условия эксперимента

Мощность (кВт)	Ток дуги, (А)	Напряжение, (В)	Давление среды, (Торр)	Скорость расхода плазмообразующего газа (г/с)	Скорость расхода углеводорода, (г/с)
30	250–300	60–110	350	0.5–0.64	0.1

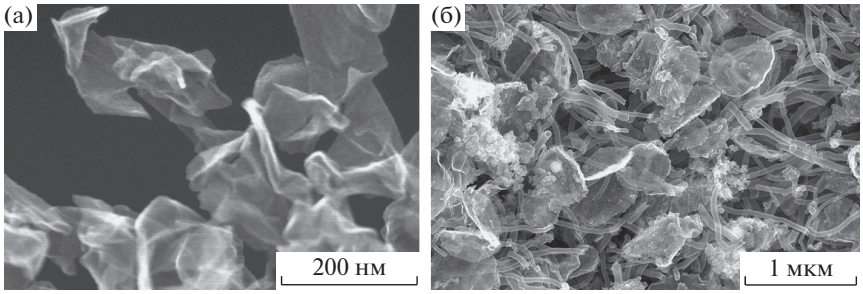

Рис. 2. Морфология образцов, синтезированных: (а) при конверсии смеси C_3H_8–C_4H_{10}/He; (б) при конверсии смеси C_3H_8–C_4H_{10}/He + N_2.

где C60 и C80 идентифицированы как фуллерен и сажа.

Ниже приведены распределения весовых долей компонент плазмы вдоль оси струи для гелиевой плазмы с пропан-бутановым прекурсором (расход 0.1 г/с) при давлении 350 Торр. На рис. 5 расход гелия 0.75 г/с, на рис. 6 расход гелия 0.52 г/с и расход азота 0.64 г/с. Самых больших компо-

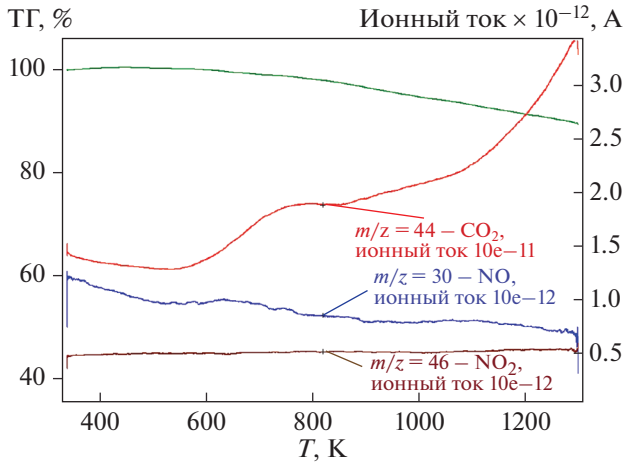

Рис. 3. Состав газовой фазы при нагревании образца, синтезированного при конверсии смеси C_3H_8–C_4H_{10}/He + N_2 при 350 Торр.

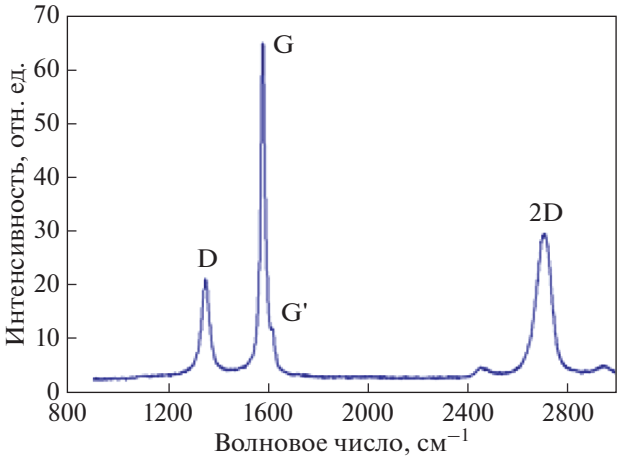

Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света образца, синтезированного при конверсии смеси C_3H_8–C_4H_{10}/He + N_2 при 350 Торр.

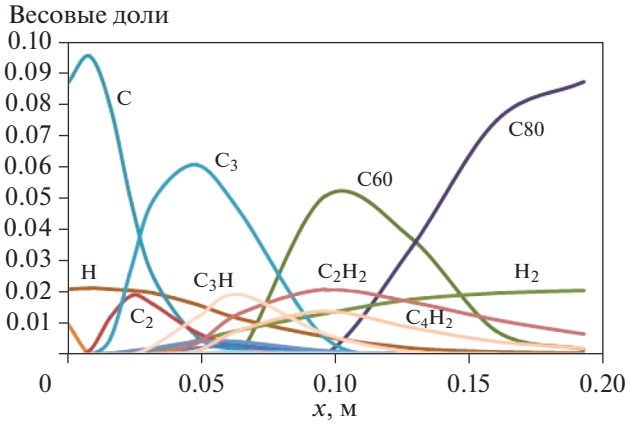

Рис. 5. Составы газовой и конденсированной фаз при синтезе в C_3H_8–C_4H_{10}/He.

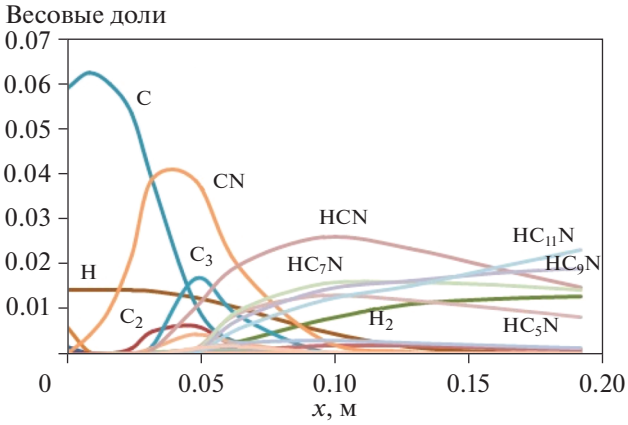

Рис. 6. Составы газовой и конденсированной фаз при синтезе в C_3H_8–C_4H_{10}/He + N_2.

нент – He, N и N_2 здесь нет, они выходят из показанного диапазона.

На рис. 5 видно, как по мере охлаждения плазмы образуются многоатомные молекулы C_3, C_2 и C_5, и пары углерода конденсируются в молекулы C60 и C80. Параллельно появляются углеводороды с множеством атомов углерода: C_2H_2, C_3H, C_4H_2. При добавке к гелию азота в горячей части графика появляется CN, а в холодной части появляются цианополиины – молекулы, содержащие много атомов углерода. Образование молекул типа HC_9N и $HC_{11}N$ является конкурирующим трендом образованию C40, C60 и C80. Азот вытесняет также и углеводороды с множеством атомов углерода: C_2H_2, C_3H, C_4H_2.

Интерпретация термодинамических расчетов не позволяет полностью судить о механизмах преобразования графена в нанотрубки, однако, подкрепленная экспериментальными исследованиями, позволяет расставить технологические акценты в организации процесса и определить основные требования к конструкции реактора, обеспечивающие достижение необходимого результата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально продемонстрирована возможность управления синтезом углеродных наноструктур при конверсии пропан-бутановой смеси при 350 Торр. При добавлении азота в струю плазмы гелия формируются УНТ, тогда как в таких же условиях без азота формируются одни графеновые хлопья. Численные исследования состава плазменной струи показали, что при введении азота вместо C60 и C80 появляются молекулы цианополиинов HC_9N и $HC_{11}N$.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-08-00081, 18-08-00040, 18-08-000306.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивановский А.Л.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. С.571.
2. *Liu X., Han Y., Evans J., Engstfeld A.K., Juergen Behm R., Tringides M.C., Hupalo M., Lin H.-Q., Huang L., Ho K.-M., Appy D., Thiel P.A., Wang C.-W.* // Progress in Surface Science. 2015. V. 90. № 4. P. 397.
3. *Nigar S., Zhou Z., Wang H., Imtiaze M.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 51546.
4. *Tsyganov D, Bundaleska N., Dias A., Henriques J., Felizardo E., Abrashev M., Kissovski J., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Tatarova E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. Issue 8. P. 4772.
5. *Santhosh N.M., Filipič G., Tatarova E., Baranov O., Kondo O., Sekine M., Hori M., Ostrikov K., Cvelbar U.* // Micromachines. 2018. V. 9. P. 565.
6. *Nguyen H.B., Nguyen V.* // Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 023002.
7. *Abdalla S., Al-Marzouki F., Al-Ghamdi A.A., Abdel-Daiem* // A. Nanoscale Res Lett. 2015. V. 10. № 1. P. 358.
8. *Shavelkina M.B., Amirov R.Kh.* // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 1. P. 102.
9. *Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh.* // Plasma Sources Science and Technology. 2020. V. 29. P. 2.
10. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. Issue 49. P. 495202.
11. *Esfarjani S.A.* 2013. A modeling framework for the synthesis of carbon nanotubes by RF plasma technology. *PhD Thesis.* University of Toronto, Toronto.