

УДК 533.9.07

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ЭТАНОЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

© 2022 г. М. Б. Шавелкина<sup>a</sup>, \*, П. П. Иванов<sup>a</sup>, Р. Х. Амиров<sup>a</sup>,  
А. Н. Бочаров<sup>a</sup>, А. И. Драчев<sup>b</sup>, М. А. Шавелкин<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

<sup>b</sup>ГНЦ РФ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский университет “МЭИ”, ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

\*E-mail: mshavelkina@gmail.com

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 06.07.2021 г.

Проведено экспериментальное и численное исследование синтеза углеродных наноструктур при пиролизе спирта в плазменных струях гелия и азота, генерируемых плазмотроном постоянного тока в интервале давлений 150–740 Торр. Созданный пневматическим способом аэрозоль из капель этанола в струе инертного газа разлагался в разрядном промежутке с образованием паро-газового потока, при охлаждении которого наблюдается рост графена при давлении 350 Торр, если использовать азот в качестве среды, а в плазме гелия – углеродных нанотрубок (УНТ) при 150 Торр и графена в интервале давлений от 350 до 710 Торр. С помощью термодинамического анализа показано, что состав газовой фазы при разложении спирта зависит от свойств рабочего газа и определяет температуру начала конденсации твердого углерода. Найдено, что в среде гелия конденсированный углерод образуется при температуре выше 3000 К, а в струе плазмы азота – при 2550 К. Это различие в температурах обусловлено присутствием в составе плазмы азота в больших концентрациях цианополиинов, что препятствует нуклеации УНТ.

Ключевые слова: пиролиз этанола, плазменная струя постоянного тока, углеродные нанотрубки, графен, термодинамический анализ, состав газовой фазы

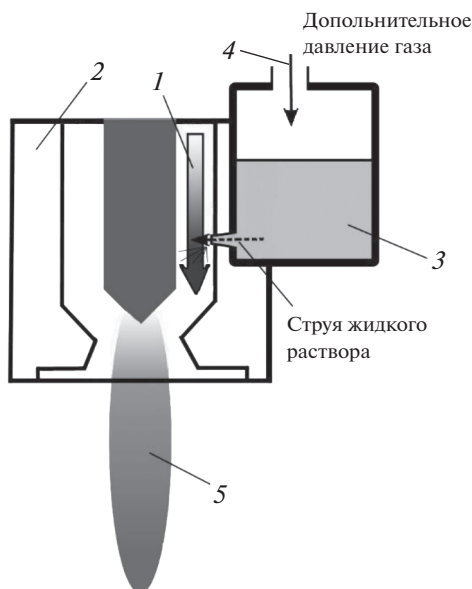
DOI: 10.31857/S0023119321060140

### ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей применения уникальных свойств углеродных наноструктур [1–3] зависит от возможности создания сравнительно недорогого производства с контролируемым выходом и качеством этих материалов [4, 5]. Одним из направлений исследований в синтезе этих материалов является применение спиртов в качестве прекурсора углерода [6]. При разложении спирта в пламени горелки были получены тонкие углеродные пленки на медной подложке [7] и на никелевой фольге [8]. Однако метод оказался малопродуктивным и полученные пленки обладали низким качеством. Для повышения эффективности пиролиза спирта был применен пульсирующий разряд в атмосфере аргона [9]. Изменением частоты пропускаемого тока, авторы контролировали размер графеновых наночастиц и количество слоев в них. В работе [10] получали взвесь наночастиц графена при разложении жидких спиртов в неравновесной плазме. Авторы [11]

синтезировали пленки на поверхности SiO<sub>2</sub>, покрытой хлопьями оксида графена, которые выступали в качестве центров нуклеации. Для повышения скорости разложения спирта в плазме, его стали вводить в парообразном состоянии. Paul R.K. и соавторы [12] получили углеродную пленку из паров этанола в потоке водорода. В исследованиях [13] осаждали графеновую пленку из паров этанола на поверхность медной подложки в глубоком вакууме (100 Па). Miyata Y. с соавт. [14] показали возможность получения качественных монослоев графена на никелевой подложке в атмосфере аргона, если ее резко охладить после осаждения пленки. Nakamura A. с соавт. [15] получили пленки толщиной несколько нанометров на атомарно-гладкой поверхности сапфира. Kim J. с соавт. [16] вырастили графен на графитовой пластине пиролизом этанола в электрической дуге между графитовыми электродами.

Как правило, для осаждения продуктов разложения паров спирта используется подложка, на



**Рис. 1.** Схема установки для пиролиза спирта. 1 – Рабочий газ, 2 – плазмотрон, 3 – спирт, 4 – дополнительный газ (азот).

которой формируется углеродная пленка через поверхностные реакции. Поэтому свойства пленки зависят от условий, создаваемых подложкой. Поскольку размер подложки ограничивает производительность метода был разработан А-Т-Р метод (Engineering Particles Using the Aerosol Though-Plasma Method), который позволяет получать графен при пиролизе спирта без применения подложек [17]. Dato A. с соавт. получали графен из аэрозоля, образующегося в результате пропускания жидких капель этанола через аргоновую плазму микроволнового разряда при атмосферном давлении [4].

Таким образом, при введении в плазму спирта в парообразном состоянии или в виде капель на подложке формируется только графен. Для синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон из этанола используют разнообразные катализаторы [18, 19]. Функция катализатора в процессе каталитического CVD заключается в образовании с продуктами пиролиза более реакционно способных промежуточных соединений, позволяющих снизить энергию активации химической реакции образования углеродных нанотрубок. От реакционной способности и концентрации промежуточных продуктов в газовой фазе зависит эффективность роста УНТ [20].

Для синтеза углеродных нанотрубок Maruyama S. с соавт. провели пиролиз паров этанола в присутствии паров катализатора Fe–Co [21]. В работе [22] авторы показали, что в присутствии никеля при разложении спирта в пламени градиент кон-

центраций частиц  $C_2$  и CO напрямую регулирует рост УНТ.

Для исследования механизма разложения этанола и образования в газовой фазе основных строительных единиц углеродных наноструктур был применен термодинамический анализ в совокупности с химической кинетикой [23]. Согласно этой работы в условиях микроволновой плазмы аргона при атмосферном давлении основными газовыми продуктами являются CO и  $H_2$ , а для образования  $sp^2$  углерода необходим радикал  $C_2$ . При этом в исследованиях не учитывалось влияние рабочего газа.

Цель данной работы – исследование влияния рода рабочего газа на процесс синтеза углеродных наноструктур при разложении спирта с помощью плазмотрона постоянного тока без перевода спирта в парообразное состояние, без применения катализаторов и подложек.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для пиролиза использовалась установка, подробно описанная в работе [24]. На рис. 1 приведена схема, по которой вводился спирт в плазмотрон. Для поддержания стабильного истечения плазменных струй была создана импульсная подача спирта с помощью форсунки. Длительность открытия форсунки устанавливалась с помощью блока управления. Впрыск жидкости в поток рабочего газа осуществлялся под давлением 0.5 атм вспомогательного газа – азота (марки ОСЧ). При соприкосновении с потоком жидкость распылялась с образованием однородного и мелкодисперсного аэрозоля, который далее в потоке рабочего газа поступал уже в разрядный промежуток плазмотрона. В качестве рабочего газа применялись азот технический и гелий (марки А). Расходы спирта и рабочих газов представлены в табл. 1.

Для анализа протекающих в реакторе плазмохимических процессов измерялись спектры излучения плазмы с разрешением 1.5–2.0 Å в интервале 350–600 нм трехканальным оптоволоконным спектрометром AvaSpec2048. Из регистрируемых спектров по интенсивностям спектральных линий гелия рассчитывалась концентрация и температура электронов методом “больцмановской экспоненты” [25].

Для характеристики синтезированных материалов применен сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500 с технологией in-lens, позволяющей визуализировать морфологию наноструктур с помощью детектора прошедших электронов BF-STEM (просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ-изображение) и детектора SE (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ-изображение).

**Таблица 1.** Условия эксперимента и морфология синтезированных наноструктур

№	Рабочий газ	Расход г/с	Давление, Торр	Параметры плазмотрона	Расход этанола, мл/мин	Структура
1	Гелий	0.75	350	400А /24-25 Вт	8	Графен
2	Гелий	0.68	150	350А/ 18-19 Вт	4.5	УНТ
3	Гелий	0.5	740	350А/ 22-23 Вт	2.2	Графен
4	Азот	1.5	350	270А /24-25 Вт	4.5	Графен

Для локального определения состава образца использовался энергодисперсионный спектрометр, установленный на сканирующем электронном микроскопе Philips.

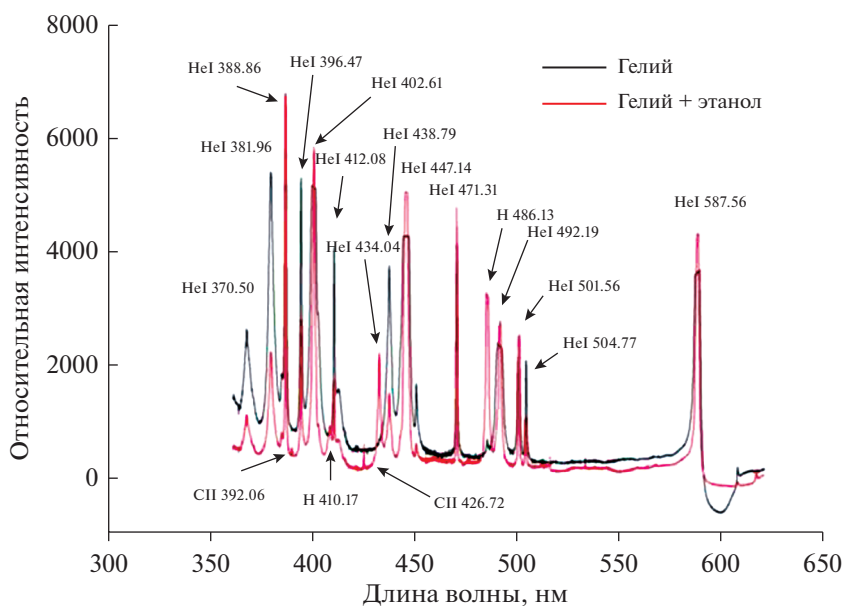
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

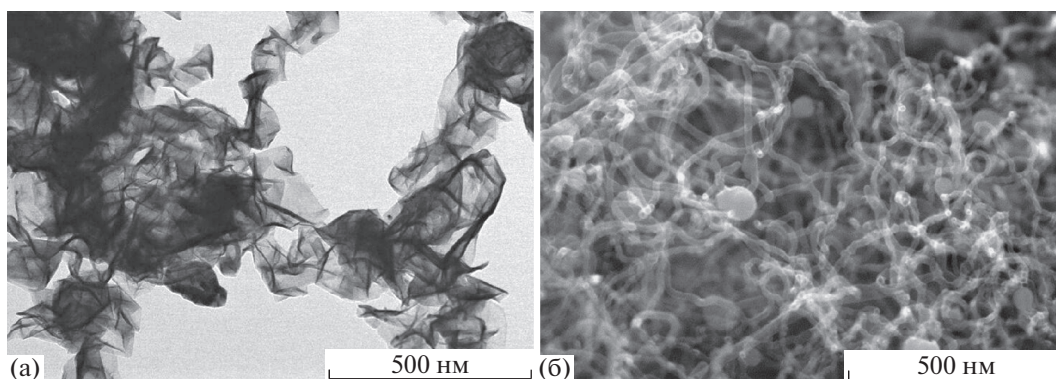
Спектральные характеристики плазменной струи гелия и смеси гелия с этанолом представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что характеристики достаточно близки. На обоих спектрах в диапазоне 350–600 нм присутствуют многочисленные линии атомарного гелия HeI. В спектре излучения смеси He/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH наблюдаются также интенсивные линии атомов водорода (серия Бальмера), из которых особенно выделяется спектральная линия H<sub>β</sub> с максимумом на 486.13 нм. Их наблюдение свидетельствует о высокой энергии свободных электронов и диссоциации молекул H<sub>2</sub>. Излучающим компонентом смеси являются и сла-

бые атомные линии углерода CII 392.06 и 426.72 нм. Температура электронов для смеси He/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH составила 17 000 К, что несколько ниже чем, для чистого гелия [25]. Концентрация электронов составила  $1.65 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . При исследовании излучения смеси азота и спирта оказалось, что на спектре присутствуют только молекулярные и атомарные линии азота.

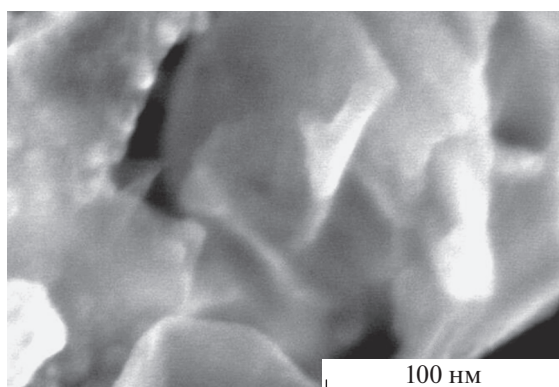
Таким образом, в оптических спектрах основными излучателями в плазме гелия с этанолом являются HeI и H, а для азота – NI. Спектральные участки кислородсодержащих излучателей не были получены, видимо, они расположены в других областях. Вместе с тем, присутствие кислородсодержащих компонентов приводит к изменению условий нуклеации углерода [26], что подтверждает снижение температуры электронов.

Цикл экспериментов показал, что на нуклеацию и рост углеродных наноструктур влияет также тип рабочего газа. Это иллюстрируют рис. 3 и 4. При разложении этанола в струе плазмы гелия в

**Рис. 2.** Обзорный спектр излучения плазмы гелия и смеси гелия с этанолом.



**Рис. 3.** (а) ПЭМ изображение графена, синтезированного при разложении спирта в струе плазмы гелия при 350 Торр, (б) СЭМ изображение УНТ, синтезированных в струе плазмы гелия при 150 Торр.



**Рис. 4.** СЭМ изображение графена, синтезированного при конверсии этанола в струе плазмы азота при 350 Торр.

интервале давлений от 350 до 710 Торр был получен графен с латеральным размером от 100 до 1000 нм (рис. 3а) и толщиной от 2 до 10 нм, а при давлении 150 Торр в объеме плазменной струи получены УНТ с открытыми концами и диаметром 20 нм (рис. 3б). При введении этанола в струю плазмы азота возможен синтез только графена (рис. 4). Давление среды составило 350 Торр (табл. 1).

Согласно элементного микроанализа, проведенного для серии образцов, в структурах присутствует кислород в концентрациях выше, чем обычно при контакте образцов с воздухом. Это

**Таблица 2.** Элементный микроанализ синтезированных углеродных наноструктур при пиролизе этанола в плазменных струях гелия и азота

Вес. %			Ат. %		
С	О	Cu	С	О	Cu
85.62	13.98	00.03	88.93	10.90	00.01

не более 5 мас. %. Типичный результат представлен в табл. 2.

#### *Результаты численного моделирования конденсированного углерода*

Исходные данные для анализа состава плазменной струи представлены в табл. 1. Для построения профиля температур мы из 3 вариантов для гелия выбрали: 1 и 2, для азота — 4. Расчеты выполнены для температурного диапазона 2500–4000 К, в котором, согласно проведенным ранее исследованиям [27], происходит нуклеация углерода. На рис. 5 представлены основные компоненты газовой фазы, которые являются предшественниками для формирования графена и УНТ. Согласно расчетам, для нуклеации углерода в виде пленки необходимы более высокие температуры, чем для УНТ, при которых в газовой фазе выше содержание основных компонентов  $C_2H_2$ ,  $C_3$ ,  $C_3H$ , но меньше расходуется С. В то время как для образования предшественников УНТ требуется больше С.

При разложении этанола в струе азота формируется газовая фаза, состоящая, главным образом, из азотсодержащих компонентов, среди которых наблюдаются цианополиины  $HCnN$  (рис. 6). Как видно из рис. 6, на образование последних активно расходуется углерод, а ниже 2550 К и атомарный водород. С понижением температуры с 4000 К резко возрастает концентрация молекулярного водорода, образование которого в высокотемпературной области плазменной струи подтверждается спектрами излучения. В целом, в сравнении с рис. 5, состав газовой фазы в азотной плазме содержит меньше углерода и водорода, что соответствует более низкой температуре конденсации углерода (2550 К). В результате это препятствует образованию предшественников углеродных нанотрубок во всем интервале давлений

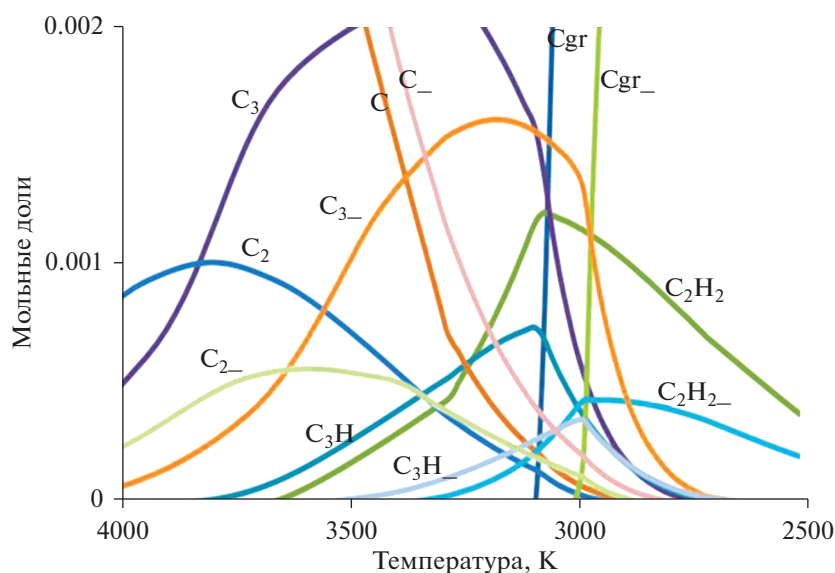


Рис. 5. Состав газовой фазы при разложении этанола в струе плазмы гелия для эксперимента № 1 (Cgr) и для эксперимента № 2 (Cg –) (табл. 1).

150–740 Торр, но при 350 Торр такая среда приводит к росту крупных хлопьев (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование пиролиза этанола с помощью плазмотрона постоянного тока показало, что, меняя тип рабочего газа, в интервале давлений 150–740 Торр возможен синтез графена или УНТ. Применение гелия в зависимости от давления среды позволяет синтезировать обе структуры. Идентификация спектров излучения плазмы гелия и азота с добавкой спирта в об-

ласти 300–650 нм не выявила присутствия в спектре кислородсодержащих компонент. Структура спектра представлена, главным образом, линиями He и N. Видимо, следует расширить интервал поиска.

Теоретический анализ процесса разложения этанола в высокотемпературной области плазменной струи показал, что азот может использоваться для синтеза только графена, так как образовавшиеся в газовой фазе цианоолеины обедняют поток углерода, а это приводит к снижению температуры конденсации твердого углерода. В

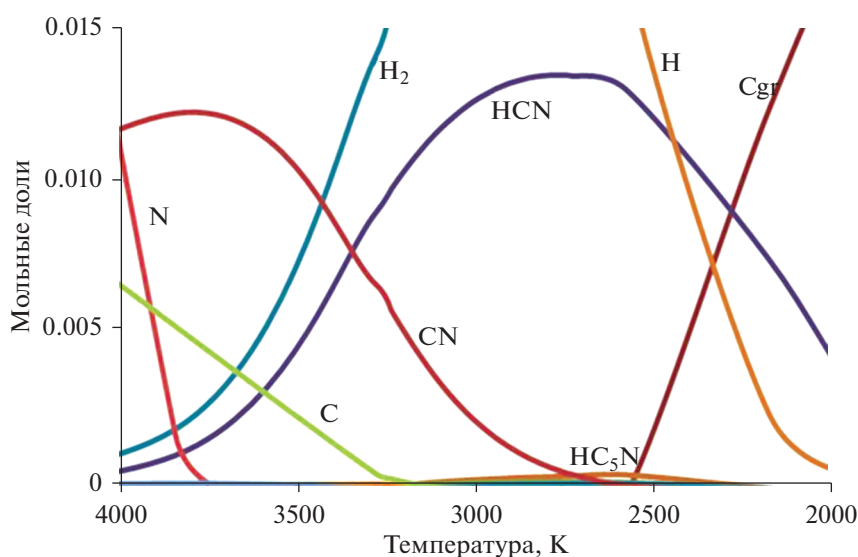


Рис. 6. Состав газовой фазы при разложении этанола в струе плазмы азота.

условиях плазменных струй постоянного тока температуры 2550 К недостаточно для синтеза ту-булярных структур.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-08-00081.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос. 2006. 376 с.
2. Елецкий А.В. // УФН. 1997. Т. 167. С. 945.
3. Geim A.K., Novoselov K. S. // Nat Mater. 2007. V. 6. P. 183.
4. Dato A., Radmilovic V., Lee Z., Phillips J., Franklach M. // Nano Letters. 2008. V. 8. P. 2012.
5. Ikram R., Jan B.M., Ahmad W. // J Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. P. 15924.
6. Melero C., Rincón R., Muñoz J., Zhang G., Sun S., Perez A., Royuela O., González-Gago C., Calzada M.D. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2018. V. 60. P. 014009.
7. Li Z., Zhu H., Wang K., Wei J., Gui X., Li X., Li C., Fan L., Sun P., Wu D. // Carbon. 2010. V. 49. P. 237.
8. Zhang Y., Cao B., Zhang B., Qi X., Pan C. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 6850.
9. Matsushima M., Noda M., Yoshida T., Kato H., Kalita G., Kizuki T., Uchida H., Umeno M., Wakita K. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 114304.
10. Hagino T., Kondo H., Ishikawa K., Kano H., Sekine M., Hori M. // Appl. Phys. Expr. 2012. V. 5. P. 035101.
11. Huang J., Larisika M., Wen Hui Fam D., He Q., Nimto M.A., Nowak S., Alfred Tok I.V. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 2945.
12. Paul R.K., Badhulika S., Niyogi S., Haddon R.C., Boddu V.M., Costales-Nieves C., Bozhilov K.N., Mulchandani A. // Carbon. 2011. V. 49. P. 3789.
13. Chen X., Xiang R., Zhao P., An H., Inoue T., Chiashi S., Maruyama S. // Carbon. 2016. V. 107. P. 852.
14. Miyata Y., Kamon K., Ohashi K., Kitaura R., Yoshimura M., Shinohara H. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 263105.
15. Nakamura A., Miyasaka Y., Temmyo J. // Japanese J. Appl. Phys. 2012. V. 51. 04DN03.
16. Kim J., Heo S.B., Gu G.H., Suh J.S. // Nanotechnology. 2010. V. 21 P. 095601.
17. Tatarova E., Dias A., Henriques J., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Abrashev M.V., Luhrs C.C., Phillips J., Dias F.M., Ferreira C.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 385501.
18. Inoue Sh., Nakajima T., Kikuchi Y. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 406. P. 184.
19. Maruyama T., Kondo H., Ghosh R., Kozawa A., Naritsuka S., Iizumi Y., Okazaki T., Iijima S. // Carbon. 2016. V. 96. P. 6.
20. Zhong G.F., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H. // Chem. Vap. Depos. 2005. V. 11. P. 127.
21. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. // Chemical Physics Letters. 2002. V. 360. P. 229.
22. Hu W.-C., Lin T.-H. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 165602.
23. 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. P. 015013.
24. Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Амиров Р.Х. // ХВЭ. 2020. Т. 54. С. 411.
25. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Кавыркин Д.И., Чиннов В.Ф. // ТВТ. 2020. Т. 58. С. 327.
26. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Юдина А.В., Дементьев О.С., Светцов В.И. // ХВЭ. 2013. Т. 47. № 2. С. 147.
27. Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Bocharov A.N., Amirov R.Kh. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. Iss. 49. P. 495202.