

PACS numbers: 61.05.cf, 61.48.De, 62.23.St, 81.05.ue, 81.05.uj, 81.05.Uw, 82.33.Xj

Синтез наноуглерода высокочастотным разрядно-импульсным методом

Л. Э. Богуславский, Н. С. Назарова, Д. В. Винниченко, А. Д. Рудь*,
И. М. Кирьян*, Г. М. Зелинская*

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский 43^а,
54018 Николаев, Украина*

**Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Разработан высокочастотный разрядно-импульсный метод синтеза наноуглерода из углеродсодержащих газов, который обеспечивает высокие градиенты температур и давлений за счёт большой управляемой скорости ввода энергии. Это позволяет получать различные формы химически чистого наноуглерода (состав продуктов синтеза: С — до 100%). Установлено влияние химической природы исходного материала на тип ближнего порядка продуктов синтеза.

Розроблено високочастотну розрядно-імпульсну методу синтезу нановуглецю, яка забезпечує високі градієнти температур і тисків за рахунок великої керованої швидкості уведення енергії. Це дозволяє одержувати різні форми хемічно чистого нановуглецю (склад продуктів синтезу: С — до 100%). Встановлено вплив хемічної природи вихідного матеріалу на тип близького порядку продуктів синтезу.

A high-frequency discharge-pulse method of the nanostructured-carbon synthesis is designed and provides high gradients of temperatures and pressures at the expense of a high governed rate of energy input. It allows fabrication of the different forms of chemically pure nanostructured carbon (chemical composition of synthesized products by C is up to 100%). An effect of chemical nature of initial materials on the type of a short-range order of the synthesized products is revealed.

Ключевые слова: наноуглерод, высокочастотный разрядно-импульсный синтез, углеродсодержащие газы.

(Получено 20 октября 2010 г.)

1. ВЕДЕНИЕ

Разнообразие аллотропных форм углерода и композитных материалов на основе углерода обуславливает широкий спектр их физических, химических и механических свойств. Разработка новых методов получения наноуглеродных структур, очевидно, связана с поиском условий синтеза, специфических для формирования определенных модификаций наноуглерода. Как предполагает ряд авторов, например [1], к основным факторам, определяющим образование пространственных углеродных структур (в частности, шарообразных молекул углерода), следует отнести не столько высокую температуру, необходимую для деструкции исходных углеродных материалов, сколько высокие градиенты температуры и давления на маршруте от испарения углерода до конденсации его молекул. Например, увеличение выхода фуллеренов существенно зависит от технологических условий синтеза [2], в частности, от скорости расширения газа и длины пролета молекул фуллеренов до подложки.

Одним из широко используемых методов получения наноуглеродных материалов различных аллотропных форм и размеров является плазмохимический синтез [3]. Однако, несмотря на традиционность получения наноуглерода электродуговым испарением, получаемые материалы существенно различаются в зависимости от условий синтеза [4, 5]. Так, в [4] описан синтез наноуглерода с помощью высокочастотных дуг (частота — более 10 кГц) в потоке углеродно-гелиевой плазмы, образующейся из углеродного конденсата испаряющихся графитовых электродов. Показано, что получение углеродных нанотрубок (УНТ) и других модификаций наноуглерода в высокочастотных дугах при никелевом катализаторе является наиболее эффективным методом синтеза (выход УНТ при определенных режимах — до 72%). В [5] получен широкий спектр наноуглерода, определяемый параметрами источника и внешними условиями (давление, температура, содержание буферного газа и катализатора), в плазме вторичного разряда аэрозоля этанола, выведенной в отдельный объем от электродов (плазма удалена от электродов, дуга постоянного тока). Однако как показывает анализ литературы, большинство известных методов [3] не лишено определенных недостатков относительно качества полученных углеродных наноматериалов (УНМ), производительности и экономических показателей.

В ИИПТ и ИМФ НАН Украины разработаны методы плазмохимического синтеза наноуглерода за счет электроразрядного разложения углеводородных жидкостей и электровзрыва графитовых проводников [6, 7, 8], с помощью которых получен широкий спектр наноуглеродных материалов. Необходимо отметить, что наряду с

преимуществами, связанными с быстрым получением рекордных в сравнении с другими методами макроколичеств наноуглерода, они имеют и существенный недостаток — трудоемкие операции по сушке, очистке и разделению по фракционному составу полученного продукта.

В настоящей работе продолжены исследования плазмохимического синтеза наноуглерода как перспективного метода, позволяющего управлять реакционными условиями. Основная идея синтеза наноуглерода высокочастотным разрядно-импульсным методом — создание неравновесной электроразрядной плазмы за счет высокой частоты следования коротких высоковольтных импульсов килогерцового диапазона в среде газообразных углеводородов. При этом обеспечение высоких градиентов температур и давлений, как необходимых условий наноуглеродного синтеза, осуществляется за счет большой скорости ввода энергии в плазменные каналы. Неравновесная плазма, генерируемая разрядами с килогерцовой частотой следования, позволяет вовлекать в процесс синтеза достаточно большие объемы газа, вследствие чего можно говорить об объемном воздействии на газообразную среду.

Целью настоящей работы является разработка высокочастотного разрядно-импульсного метода синтеза наноуглерода, обеспечивающего высокие градиенты температур и давлений за счет большой управляемой скорости ввода энергии, и исследование структурного состояния полученных материалов.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДА ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Углеродные наноматериалы получены из газообразных углеводородов при непосредственном воздействии на них высоковольтных импульсных разрядов с частотой следования импульсов в килогерцовом диапазоне.

В качестве рабочего сырья в данной работе были использованы углеродсодержащие газы, различающиеся степенью гибридизации и количеством атомов углерода в молекуле:

ацетилен (C_2H_2) (принадлежит к классу алкинов, характеризующихся sp -гибридизацией атомов в молекуле);

смесь пропан-бутан ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) (принадлежит к классу алканов, характеризующихся sp^3 -гибридизацией атомов).

Структурная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Схема содержит следующие элементы:

реактор (1) для электроразрядного синтеза, в котором установлены подвижный (2) и неподвижный (3) электроды;

каналы для подвода исходного сырья (4) и отвода газообразных

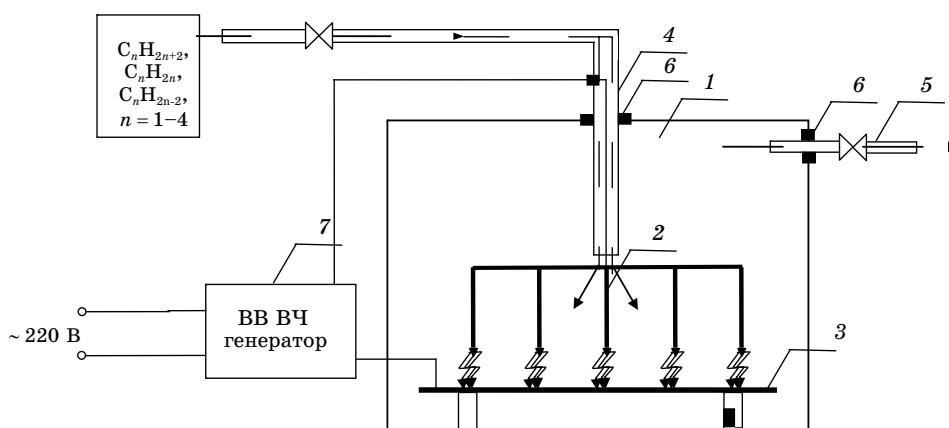


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки для электроразрядного синтеза нанокуглеродных материалов из газового углеродсодержащего сырья.



Рис. 2. Структурная схема генератора.

продуктов реакции (5), установленные в баке с помощью гермовводов (6);

высоковольтный высокочастотный импульсный генератор (7) с регулируемым выходным напряжением от 3 до 30 кВ и частотой следования импульсов от 1 до 100 кГц, являющийся источником неравновесной плазмы, разработанный в ИИПТ НАН Украины. Структурная схема генератора представлена на рис. 2.

Реактор для плазмохимического синтеза нанокуглеродных материалов с многоострийной системой показан на рис. 3, *а* — без корпуса, рис. 3, *б* — в корпусе. Основания реактора выполнены из оргстекла, что позволяет выполнять визуальный контроль протекания реакции.

Электроразрядный синтез выполнялся в среде пропан-бутана и ацетилена для различных конфигураций электродных систем при атмосферном и незначительно повышенном давлении и температуре в реакторе до 100°C в следующем диапазоне параметров: импуль-

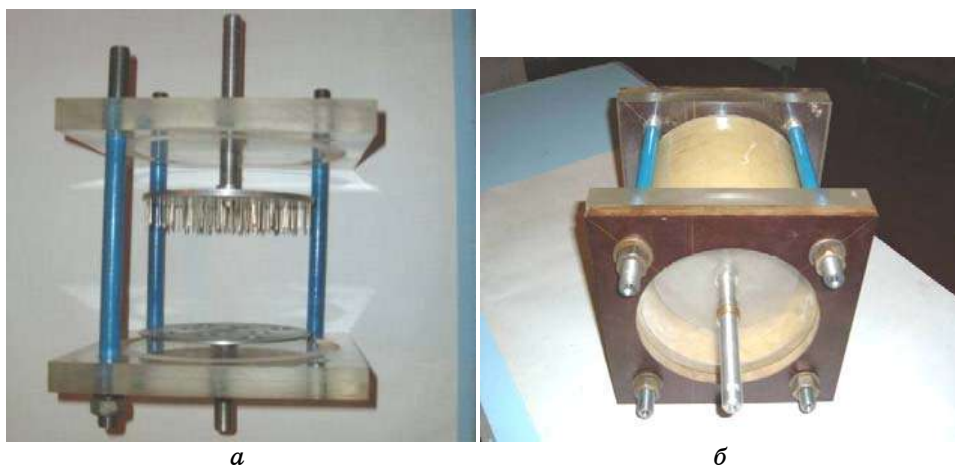


Рис. 3. Реактор для плазмохимического синтеза наноуглеродных материалов с многоострийной системой.

сное напряжение на выходе генератора — от 6 до 10 кВ; частота следования импульсов выходного напряжения — от 1 до 100 кГц. Количество газа в реакторе при атмосферном давлении и приведенных температурах является достаточным теплоносителем для охлаждения и конденсации паров углерода. Плотность газа и высокая скорость ввода энергии обеспечивают высокий градиент температур в области синтеза.

Визуальное наблюдение показало, что продукты реакции конденсируются в газообразной среде на удалении от одного и более сантиметров от плазменного канала. Сбор наноуглерода производился через некоторое время после выключения установки, достаточное для оседания продуктов синтеза. Полученный наноуглерод помещался в герметичные емкости для хранения и последующего анализа.

Исследования микроструктуры наноуглерода выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV, оборудованного энергодисперсионным спектрометром, а также на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на стандартном дифрактометре в монохроматизированном MoK_{α} -излучении в омывающем пучке.

3. СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В результате выполненных экспериментов при указанных режимах

были получены материалы с малой насыпной плотностью ($13,4 \text{ кг/м}^3$) и развитой поверхностью в виде «тополиного пуха». Продукты электроразрядного синтеза морфологически практически однородны (до 90%) для заданных электротехнических параметров обработки и не содержат технологических примесей (С — до 100%), однако различаются по макроскопической структуре: паутинообразная (рис. 4, *а*) и глобулярная (рис. 4, *б*).

Высокоразрешающая электронная микроскопия показала, что при использовании в качестве рабочей среды пропан–бутана полученные углеродные наноматериалы характеризуются структурой типа луковичной (рис. 5, *а*), причем, хорошо видно, что частицы

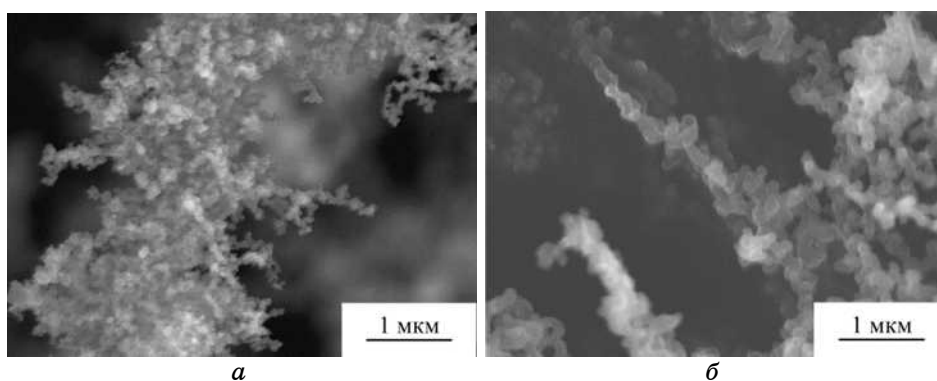


Рис. 4. Типичные микрофотографии углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой ацетилена (*а*) и пропан–бутана (*б*).

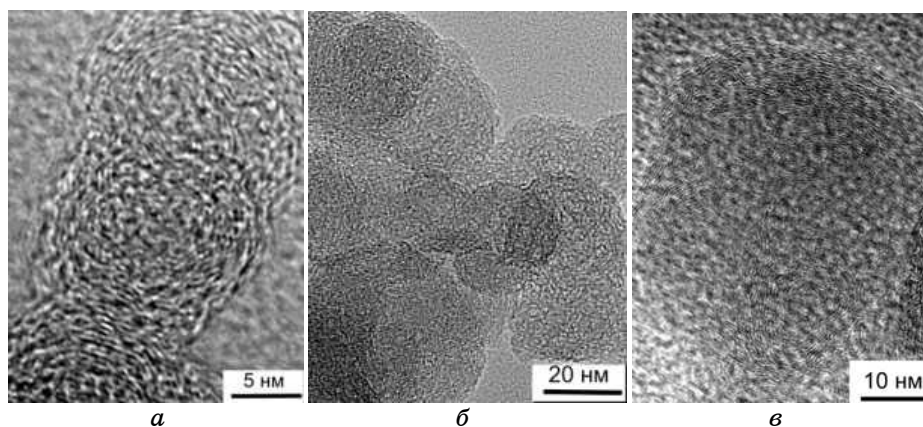


Рис. 5. Микрофотографии высокого разрешения наноуглерода, синтезированного из различного газообразного сырья: *а*, *б* — пропан–бутан; *в* — ацетилен.

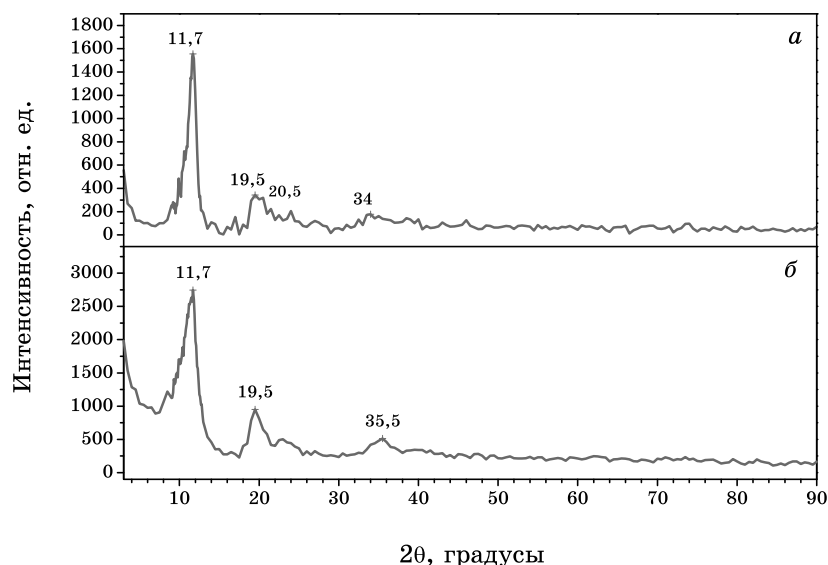


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов электроразрядного синтеза в среде ацетилена (*а*) и пропан-бутана (*б*); MoK_α -излучение.

собраны в агломераты (рис. 5, *б*). Отдельные частицы имеют сферическую форму и размер $\cong 10\text{--}20$ нм. Отклонение графеновых слоев в частице от идеальной сферической формы, характерной для луковичных структур, можно объяснить незавершенностью процесса синтеза. В случае использования в качестве исходного сырья ацетилена, в процессе синтеза образуются углеродные наноматериалы, являющиеся типичным аморфным углеродом (рис. 5, *в*) и обладающие разупорядоченной структурой.

На рисунке 6 приведены типичные дифрактограммы продуктов синтеза, на которых присутствует широкий асимметричный пик в районе $2\theta = 11,7^\circ$, характерный для углеродных аморфных структур.

Для определения структуры ближнего порядка методом радиального распределения атомов, используя экспериментальные дифрактограммы, были рассчитаны структурный фактор (СФ) и функция радиального распределения атомов (ФРРА). СФ как для продуктов синтеза, полученных в результате электроразрядной обработки ацетилена, так и пропан-бутана (рис. 7, *а, б*), характеризуется наличием линии $s_1 = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, положение которой характерно для графита. Однако положения второго максимума на структурных факторах отличаются. В случае использования ацетилена, второй максимум можно разложить на две составляющие $s'_2 = 2,96 \text{ \AA}^{-1}$ и $s''_2 = 3,13 \text{ \AA}^{-1}$, положения которых на рис. 6, *а* ($2\theta = 19,5^\circ$ и $20,5^\circ$) соответствуют линиям графита.

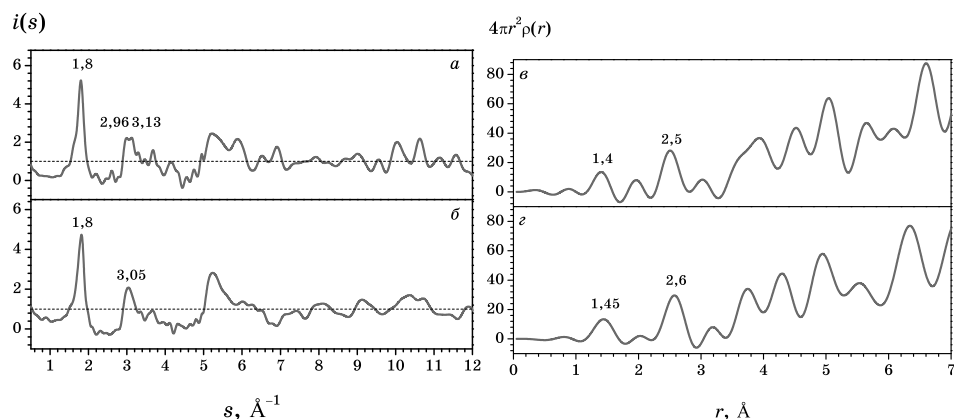


Рис. 7. Структурный фактор (*a*, *б*) и функция радиального распределения атомов (*в*, *г*) углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой ацетилена (*a*, *в*) и пропан–бутана (*б*, *г*).

Таким образом, в процессе электроразрядной обработки ацетилена продуктом синтеза является углеродный наноматериал с графитоподобным типом ближнего порядка. Это также хорошо подтверждается анализом функции радиального распределения атомов (рис. 7, *в*), положения максимумов на которой близко к расстоянию между атомами в первой $r_1 = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ и второй $r_2 = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ координационных сферах графита. На структурном факторе (рис. 7, *б*) продуктов синтеза, полученных из пропан–бутана, второй максимум смещен в сторону положения, свойственного для алмаза, что может указывать на наличие небольшого количества алмазоподобной составляющей. Исходя из такого расположения максимумов на структурном факторе можно предположить, что полученные в результате электроразрядной обработки пропан–бутана углеродные наноматериалы характеризуются смешанным типом ближнего порядка. Также следует отметить, что на рис. 7, *г* первый максимум на ФРРА смещен в большую сторону относительно положения, характерного для графита ($r_1 = 1,418 \text{ \AA}$), что указывает на деформацию графеновых сеток, свойственную изогнутым углеродным структурам (луковичные структуры, нанотрубки).

По положению первого r_1 и второго r_2 максимумов на ФРРА рассчитаны углы связи θ по формуле $\theta = 2 \sin^{-1} \left(\frac{r_2}{2r_1} \right)$, приведенной в работе [9]. Полученные значения $\theta = 126,46^\circ$ и $127,27^\circ$ для УНМ, синтезированных из ацетилена и пропан–бутана соответственно, превышают величину, характерную для графита ($\theta = 120^\circ$), что также указывает на деформацию графеновых сеток.

4. ВЫВОДЫ

Разработан новый высокочастотный разрядно-импульсный метод синтеза нанокристаллического углерода, который обеспечивает высокие градиенты температур и давлений за счет большой управляемой скорости ввода энергии, и позволяет производить его в количествах, необходимых для промышленного использования. Состав полученных продуктов практически однороден: до 90% частиц имеют подобную форму, и их размеры лежат в диапазоне от 10 до 20 нм. Высокое содержание химически чистого углерода (до 100%) позволяет устранить трудоемкую операцию очистки нанокристаллического углерода, что существенно удешевляет себестоимость полученных материалов.

Углеродные наноматериалы, полученные в результате электро-разрядной обработки различных углеродсодержащих газов (смесь пропан-бутан и ацетилен), обладают графитоподобным типом ближнего порядка. Показана возможность синтеза луковичных структур углерода в случае использования пропан-бутановой смеси в качестве исходного сырья.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, З. А. Зайцева, В. П. Смирнов, М. Е. Головова, Р. Алварез-Пуэбла, *Доповіді Національної академії наук України*, № 5: 148 (2007).
2. В. И. Трефилов, Д. В. Щур, *Фуллерены — основа материалов будущего* (Киев: Изд-во АДЕФ: 2001).
3. А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин, *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур* (Москва: Машиностроение: 2007).
4. И. В. Осипова, Н. Г. Внукова, Г. А. Глущенко, А. С. Крылов и др., *Физика твердого тела*, 51, вып. 9: 1857 (2009).
5. Ю. П. Веремій, В. Я. Черняк, С. А. Філатов, *Укр. фіз. журн.*, 53, № 4: 395 (2008).
6. Л. З. Богуславський, Н. І. Кускова, В. О. Дюпин, В. М. Петриченко та ін., *Спосіб одержання фулеренів* (Патент 45181 Україна, МПК7 С01В31/02 32/00) (Опубл. червень 15, 2004. Бюл. № 7).
7. Н. И. Кускова, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров и др., *Металлофизика и новейшие технологии*, 30, № 6: 833 (2008).
8. В. Ю. Баклар, О. О. Зубенко, Л. З. Богуславський, А. О. Смалько та ін., *Реактор для одержання вуглецевих наноструктур* (Патент 43714 Україна, МПК (2009) С01В 31/00) (Опубл. серпень 25, 2009. Бюл. № 16).
9. J. Robertson, *Materials Science and Engineering*, R37: 129 (2002).