

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДА ИЗ ГАЗООБРАЗНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Л.З. Богуславский*, Н.С. Назарова*, Д.В. Винниченко*, А.Д. Рудь**, И.В. Урубков**

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, boguslavsky@mail.ru

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. ак. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Введение. Поиск новых эффективных методов получения нанокристаллических форм и размеров при плазмохимическом синтезе остается до сих пор актуальной задачей, так как большинство известных методов [1] обладают недостатками по качеству, производительности и экономическим показателям. Например, известный метод получения нанокристаллического углерода из газообразного углеводородного сырья с помощью пиролиза требует существенных энергетических затрат.

Основное направление исследований и разработка новых методов получения нанокристаллических структур, очевидно, связаны с поиском условий синтеза, специфических для построения только строго определенных аллотропных форм нанокристаллического углерода. Как предполагает ряд авторов, например [2], к основным факторам, определяющим образование пространственных углеродных структур, следует отнести не столько высокую температуру, необходимую для деструкции исходных углеродных материалов, сколько высокие градиенты по температуре и давлению на маршруте от испарения углерода до конденсации его молекул. Например, увеличение выхода фуллерена очень зависит от технологических приемов [3], направленных на повышение этого градиента, в частности, от расширения газа и уменьшения длины пролета фуллерена с неизменным и существенным понижением температуры подложки для его конденсации.

Высокие градиенты температур и давлений могут быть обеспечены при взрывных способах выделения энергии. Высокие скорости ввода энергии в объем реакции для деструкции углеродсодержащего сырья обеспечивают электроразрядные методы. Предложенные ранее в ИИПТ НАН Украины методы электровзрывного разложения углеводородных жидкостей и электровзрыв графитовых проводников [4–6] наряду с главными преимуществами, связанными с быстрым получением рекордных в сравнении с другими методами макроколичеств нанокристаллического углерода, имеют и основной недостаток – трудоемкие операции по сушке, очистке и разделению по качественному и фракционному составу полученного продукта.

Несмотря на традиционность получения различных аллотропных форм углерода дуговым методом, при иных реакционных условиях в [7, 8] получены новые результаты. Так, в [7] приведены исследования получения нанокристаллического углерода 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 нанокристаллического углерода в высокочастотных дугах при никелевом катализаторе является наиболее эффективным методом синтеза (выход УНТ при определенных режимах достигает 72%).

В [8] показана обработка в выведенной в отдельный объем от электродов плазме вторичного разряда аэрозоля этанола (плазма удалена от электродов, дуга постоянного тока). Получен широкий спектр нанокристаллического углерода, определяемый параметрами источника и внешними условиями (давление, температура, содержание буферного газа и катализатора).

Цель настоящей работы – разработка метода электроразрядного синтеза нанокристаллического углерода при непосредственном электроразрядном воздействии на газообразные углеводороды высоковольтными импульсными разрядами с частотой следования в килогерцовом диапазоне. На примере обработки пропана и бутана показано, что обеспечение высоких градиентов температур и давлений как необходимых условий нанокристаллического 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.

Экспериментальная установка для электроразрядного синтеза наноуглеродных материалов

Структурная схема экспериментальной установки для электроразрядного синтеза наноуглеродных материалов из газового углесодержащего сырья показана на рис. 1.

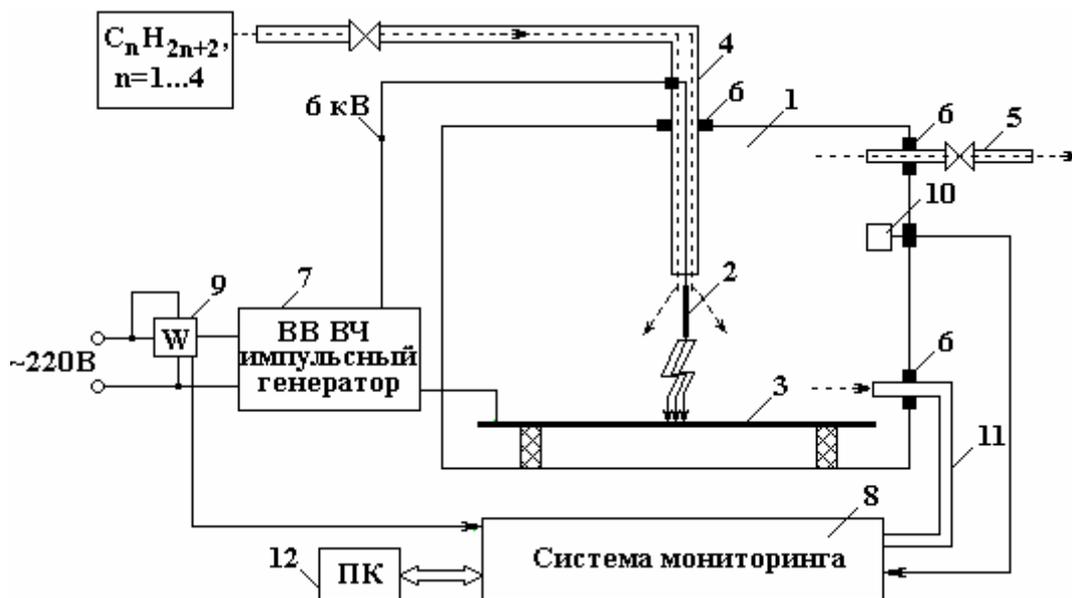


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки для электроразрядного синтеза наноуглеродных материалов из газового углесодержащего сырья

Схема содержит следующие структурные элементы:

- реактор (1) для электроразрядного синтеза, в котором установлены подвижный (2) и неподвижный (3) электроды;
- каналы для подвода исходного сырья (4) и отвода газообразных продуктов реакции (5), установленные в баке с помощью гермовводов (6);
- высоковольтный высокочастотный импульсный генератор (7) для обеспечения зажигания разрядов, являющихся источником неравновесной плазмы;
- система мониторинга (8) динамических характеристик химической реакции в реакторе (1) (давления и температуры в реакторе, энергии, потребляемой установкой);
- измеритель электрической энергии (9);
- датчик температуры в реакторе (10);
- канал для измерения давления (11), установленный в баке с помощью герметичного ввода (6);
- персональный компьютер (ПК) (12).

Для экспериментальной установки электроразрядного синтеза наноуглеродов разработан высоковольтный высокочастотный импульсный генератор с регулируемым выходным напряжением от 3 до 10 кВ и частотой до 40 кГц. Структурная схема генератора представлена на рис. 2.



Рис. 2. Структурная схема генератора

Общий вид экспериментальной установки приведен на рис. 3, где обозначены следующие элементы: 1 – макетный образец реактора; 2 – провода для подключения питания верхнего подвижного (острийного или многоострийного) и нижнего неподвижного (плоскостного, острийного или многоострийного) электродов; 3 – баллон с газообразным сырьем для проведения реакции; 4 – канал для подвода сырья в реактор; 5 – канал для отвода продуктов реакции; 6 – высоковольтный высокочастотный генератор; 7 – система мониторинга динамических характеристик химической реакции в реакторе 1 (давления и температуры в реакторе, энергии, потребляемой установкой); 8 – измеритель электрической энергии; 9 – канал для измерения давления; 10 – канал для передачи сигнала с датчика температуры.

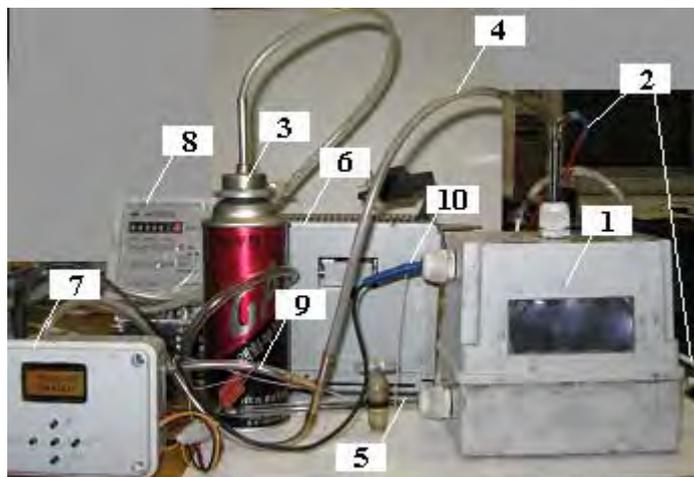


Рис. 3. Экспериментальная установка для электроразрядного синтеза наноуглеродных материалов

Проведение экспериментов по электроразрядному синтезу наноуглерода из газообразного углеводородного сырья

Разработанная экспериментальная установка позволяет проводить визуальный контроль и автоматическую регистрацию температуры и давления смеси сырья и продуктов реакции в реакторе.

После включения системы мониторинга и подсветки реактора последний заполнялся газовым сырьем, обеспечивая остаточную концентрацию воздуха в реакторе не более 1%. Далее включались режим регистрации в системе мониторинга и питание генератора. Система управления позволяет проводить синтез наноуглерода по заданному алгоритму.

После выключения питания генератора данные регистрации записывались в текстовые файлы, после чего система мониторинга отключалась.

Сбор полученного наноуглерода производился через некоторое время после выключения установки, достаточное для оседания продуктов синтеза. Полученный наноуглерод помещался в герметичные емкости для хранения и последующего анализа.

Опыты проводились при частоте следования импульсов выходного напряжения – от 1 до 40 кГц. Электроразрядный синтез проводился в среде бутана и изобутана для различных конфигураций электродных систем при атмосферном и незначительно повышенном давлении и температуре в реакторе до 60°C. Масса газа 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.

Для исследования каталитического действия на процесс синтеза различных металлов электроды выполнялись из меди, луженой меди, железа, никеля, титана, серебра, платины.

Анализ полученных наноматериалов

В результате проведенных экспериментов практически при всех рассмотренных режимах были получены материалы, макроскопические свойства которых – малая насыпная плотность (13,4 кг/м³), поверхность в виде "тополиного пуха" при увеличении в 1000 раз – указывают на их нано- и микроразмеры.

Разработанный метод отличается исключительной легкостью сбора продуктов синтеза – достаточно высыпать полученный наноматериал в емкость для хранения. При этом нет необходимости

очищать продукты синтеза от неуглеродных примесей. Морфологический состав продуктов электро-разрядного синтеза практически однороден (до 90%) для заданных электротехнических параметров обработки.

В результате электро-разрядного синтеза получены материалы двух типов макроскопической структуры: тонкие прочные иглы (или "елки") (рис. 4,а в натуральном масштабе; б, в – с увеличением) и паутинообразный углерод (рис. 4,г). Как показали дальнейшие исследования на электронном микроскопе, состав обоих типов структуры практически совпадает. Оба типа образований состоят из одинаковых (в пределах статистического распределения) по форме и размерам наночастиц (рис. 5). Образование наноматериалов типа "елки" можно объяснить спеканием паутинообразного углерода в зоне, близкой к дуге. Показанные на рисунках образования похожи на большие молекулы фуллеренов и короткие, остановленные в росте, нанотрубки. Характерные размеры синтезированных наночастиц (рис. 5) находятся в диапазоне от 9 до 50 нм.

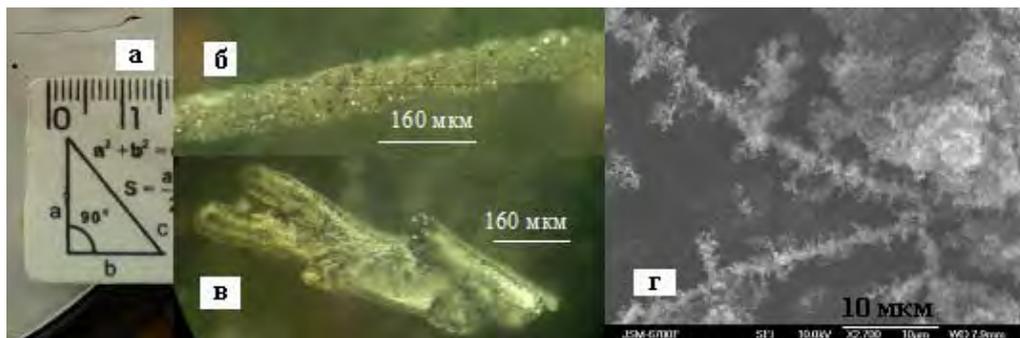


Рис. 4. Макроскопические формы синтезируемого наноуглерода в виде наноуглеродных "елок" диаметром от 80 до 160 мкм и длиной до 20 мм (а, б, в) и паутинообразного углерода (г)

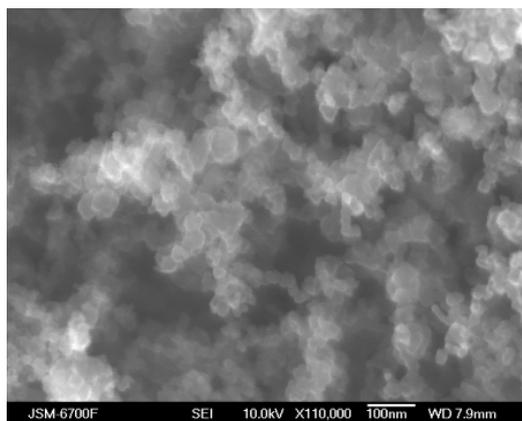


Рис. 5. Наноструктура синтезированных углеродных материалов

В составе паутины, кроме вышеуказанных образований, встречаются микротрубки (рис.6,а), микроалмазы (рис. 6,б), многослойные нанопленки (рис. 6,в). Ряд полученных порошкообразных материалов проявляет магнитные свойства.

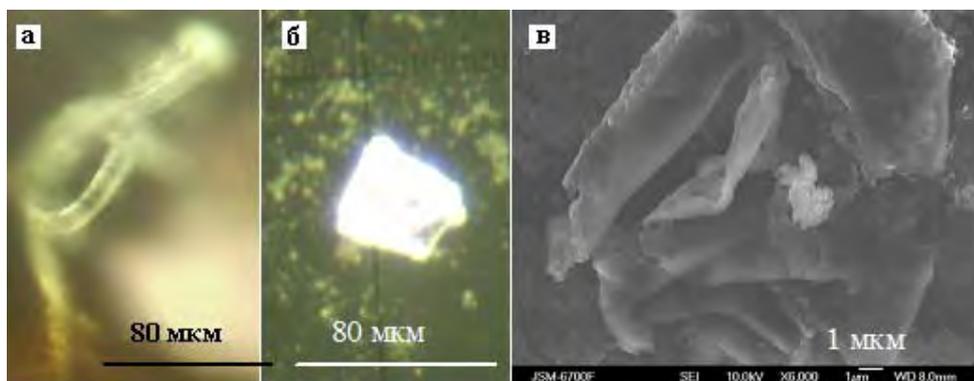


Рис. 6. Микротрубки (а), микроалмазы (б) и многослойные нанопленки (в), полученные в результате электро-разрядного синтеза в газообразной среде

Особенный интерес представляет синтез углеродных нанотрубок из газовой среды. При проведении экспериментов получено большое разнообразие материалов, которые по внешнему виду напоминают многослойные нанотрубки. На рис. 7 приведены изображения подобных объектов при разном увеличении.

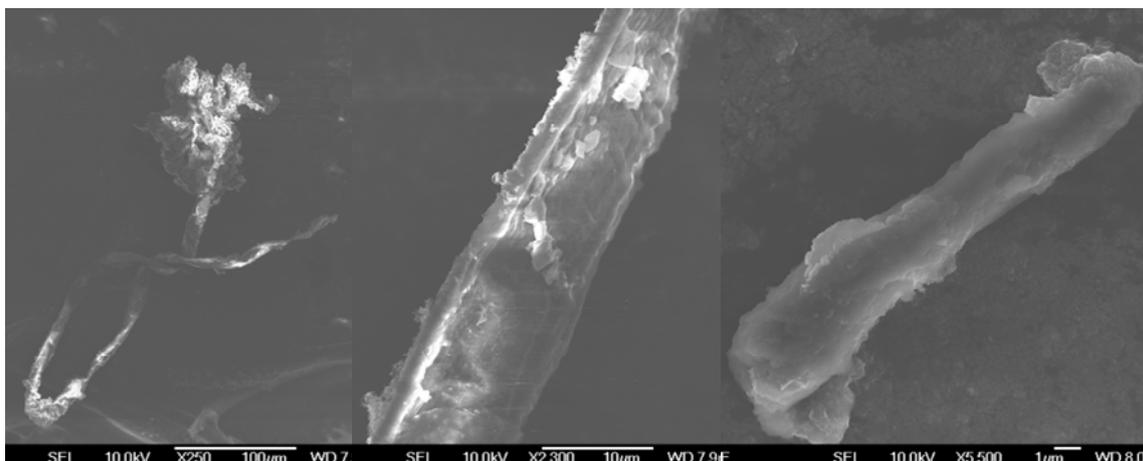


Рис. 7. Многослойные нанотрубки

Присутствуют также объекты, представляющие собой нанотрубки, упакованные в ленты, показанные при разном увеличении на рис. 8. Объекты подобного типа могут возникать при компактировании нанотрубок [1].

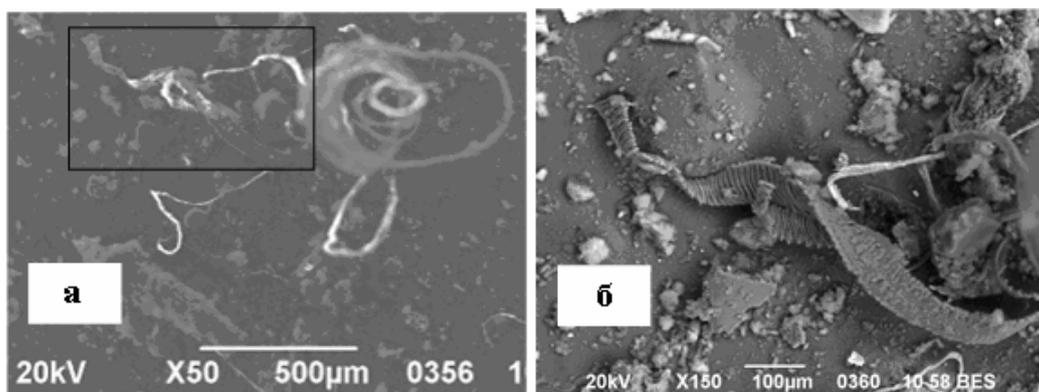


Рис. 8. Конгломерат нанотрубок (а), увеличенный фрагмент (б), на котором видны нанотрубки, упакованные в ленту

Исследования вида и размеров наноматериалов, приведенных на рис. 4,б,в; 6,а,б, проводились с помощью оптического микроскопа "Ниофот-555", наноматериалов, приведенных на рис. 8, 9, – с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV.

Остальные микрофотографии получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JSM-6700F.

Исследования микроструктуры синтезированных наноуглеродных материалов

Исследования микроструктуры проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV производства компании JEOL Ltd. (Япония), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 350 Premium с кремниевым дрейфовым детектором, спектрометром с волновой дисперсией INCA Wave 500 и детектором дифракции обратноотраженных электронов HKL Channel 5 EBSD производства OXFORD Instruments Analytical Ltd. (Великобритания). Исследования проводились с ускоряющим напряжением 20 кВ и током пучка приблизительно 5 нА, рабочее расстояние составляло 10 мм, размер фокусного пятна – 60 условных единиц. Эти рабочие параметры обеспечивали достаточную разрешающую способность и качественный сигнал ЭДС. Для изучения морфологии образцов регистрировалось изображение в режиме вторичных электронов. Однородность образцов по элементному составу оценивалась в режиме регистрации отраженных элект-

ронов. На таких снимках более темным участкам соответствуют области, насыщенные легкими элементами, а светлым – тяжелыми. После этого с помощью ЭДС анализировался элементный состав прямоугольных участков или отдельных точек той или другой фазы. Расчет концентраций элементов по полученным спектрам проводился методом матричных исправлений (так называемый XPP-метод, недавно разработанный компанией OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

Исследования микроструктуры полученных материалов показали наличие в образцах, приведенных на рис. 8, 9 и представляющих собой нанотрубки, упакованные в ленты, незначительного количества воды, алюминия, кремния и более высокое процентное содержание титана (табл. 1). Полученную форму нанотрубок можно объяснить каталитическим действием титана.

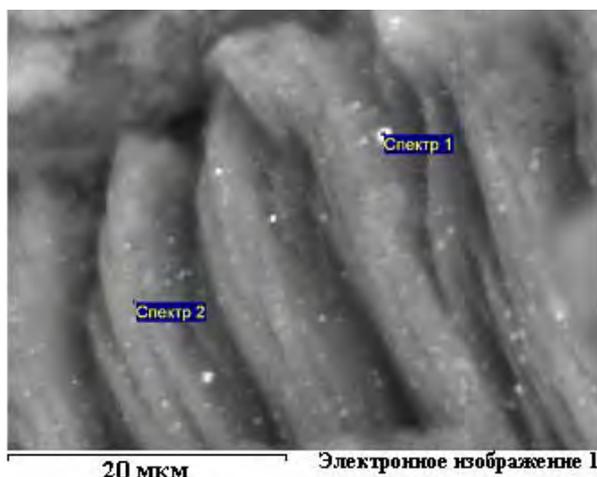


Рис. 9. Нанотрубки, упакованные в ленту (фрагмент рис. 8 при большем увеличении)

Таблица 1. Спектральный состав наноматериала для образца, приведенного на рис. 9

Спектр	C	O	Al	Si	Ti	Итог
Спектр 1	81,37	10,06	0,07	0,17	8,33	100,00
Спектр 2	95,49	4,10			0,41	100,00
Макс.	95,49	10,06	0,07	0,17	8,33	-
Мин.	81,37	4,10	0,07	0,17	0,41	-

Исследования микроструктуры полученных материалов показали наличие в образцах, приведенных на рис. 4 и представляющих собой паутинообразный углерод, незначительного количества воды (табл. 2). При этом общее содержание химически чистого углерода достигает 97%, что подтверждает возможность устранить трудоемкую операцию очистки наноуглерода.

Таблица 2. Спектральный состав наноматериала для образца, приведенного на рис. 4

Спектр	C	O	Итог
Спектр 1	95,66	4,34	100,00
Спектр 2	97,09	2,91	100,00
Спектр 3	93,74	6,26	100,00
Спектр 4	97,14	2,86	100,00
Среднее	95,90	4,10	100,00
Стандартное отклонение	1,60	1,60	–
Макс.	97,14	6,26	–
Мин.	93,74	2,86	–

Для расчета структурного фактора и функции радиального распределения атомов (ФРРА) проводилась съемка на дифрактометре ДРОН-3 в Mo K α -излучении. На рис. 10,а приведена дифрактограмма продуктов синтеза, полученных электроразрядным методом, на котором виден широкий асимметричный пик в районе $2\theta = 5-13^\circ$. Такая дифракционная картина характерна для аморфных структур. Для точного восстановления типа ближнего порядка была рассчитана ФРРА (рис. 10,б)

блоков размером около 30 \AA , по которой можно заключить, что образцы имеют алмазоподобный тип ближнего порядка.

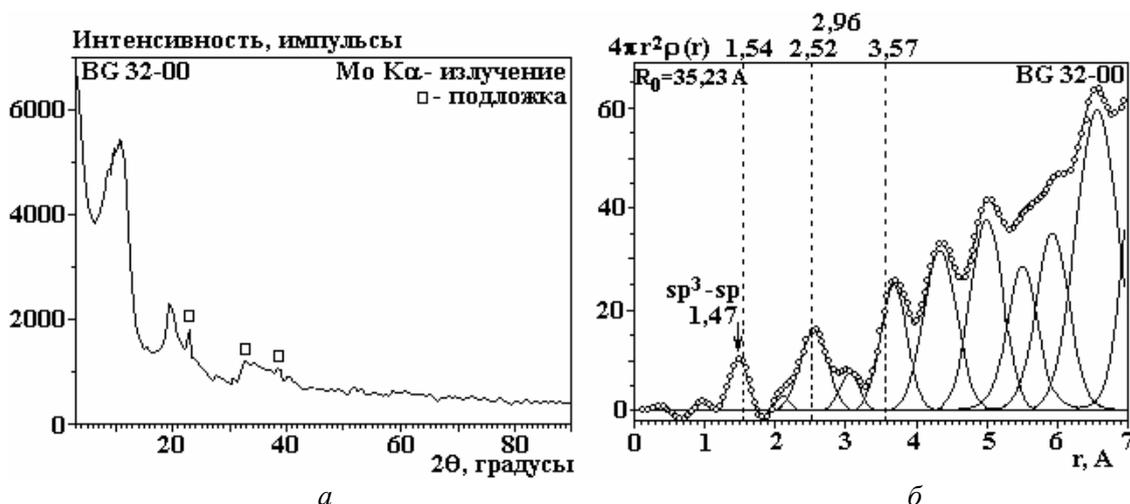


Рис. 10. Дифрактограмма (а) и ФРРА (б) продуктов электроразрядного синтеза наноуглерода

Выводы: разработан новый метод электроразрядного синтеза наноуглерода, который обеспечивает высокие градиенты температур и давлений за счет большой скорости ввода энергии в плазменные каналы. Состав продуктов синтеза, полученных разработанным методом, практически однороден, до 90% частиц имеют схожую форму и их размеры лежат в диапазоне от 9 до 50 нм. Метод ФРРА показывает, что образцы имеют алмазоподобный тип ближнего порядка. Высокое содержание химически чистого углерода (до 97%, остальное – O_2) подтверждает возможность устранить трудоемкую операцию очистки наноуглерода при получении его электроразрядным методом.

Выражаем благодарность фирме «Токио Бозки» за любезно предоставленную возможность использовать их оборудование для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. М.: Машиностроение, 2007. 170 с.
2. Новое состояние углерода: прозрачные нитевидные анизотропные кристаллы /Харламов А.И., Кириллова Н.В., Зайцева З.А. и др. *Доповіді Національної академії наук України*. 2007, (5), 148–154.
3. Трефилов В.И., Щур Д.В. *Фуллерены – основа материалов будущего*. Киев: АДЕФ, 2001. 148 с.
4. Пат. 45181 Україна, МПК7 С01В31/02 32/00. *Спосіб одержання фуллеренів*. Богуславський Л.З., Кускова Н.І., Дюпин В.О., Петриченко В.М., Хайнацький С.О.; заявник і патентовласник ІПТ НАН України. № 2001064010; заявлено 12.06.2001; опубл. 15.07.2004, Бюл. № 7, 2004. 3 с.
5. Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Рудь А.Д. и др. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
6. Пат. 43714 Україна, МПК (2009) С01В 31/00. *Реактор для одержання вуглецевих наноструктур*. Баклар В.Ю., Зубенко О.О., Богуславський Л.З., Смалько А.О., Кускова Н.І.; заявник і патентовласник ІПТ НАН України. № 2009 03587; заявлено 13.04.2009; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16, 2009. 4 с.
7. Осипова И.В., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А. и др. Никельсодержащие углеродные нанотрубки и наночастицы, полученные в плазме высокочастотной дуги. *Физика твердого тела*. 2009, **51**(9), 1857–1859.
8. Веремій Ю.П., Черняк В.Я., Філатов С.А. Утворення вуглецевих наноматеріалів в плазмі вторинного розряду. *Укр. фіз. журн.* 2008, **53**(4), 395–399.

Поступила 05.07.10

Summary

A new method of the electro-discharge method to synthesize nanocarbon is designed, which provides high gradients of temperatures and pressure at the expense of a high speed of the input of energy in plasma channels. The morphological structure of the obtained nanocarbon is uniform; characteristic sizes of fragments are 9 up to 50 nm, the contents of chemically pure Carboneum reaches 97% (remaining – O_2), that allows to eliminate labour-consuming operation of clearing nanocarbon at obtaining by electro discharge method.