

ФИЗИКА

УДК 544.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-7-16

М.Б. Шавелкина¹, И.В. Билера², А.Л. Очкань¹, Т.И. Бородин¹, М.В. Ильичев¹, Т.Б. Шаталова³, Н.Н. Колобылина⁴

Исследование влияния состава газовой фазы на свойства углеродных наноструктур при их синтезе в объеме плазменной струи

¹ Объединенный институт высоких температур РАН; Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2; mshavelkina@gmail.com;

² Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН; Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29;

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3;

⁴ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Представлены результаты экспериментального исследования синтеза углеродных нанотрубок, графеновых материалов, онионов при конверсии углеводородов в объеме плазменной струи, создаваемой с помощью плазмотрона постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. В качестве углеводородов использовались метан и пропан-бутановая смесь. В качестве плазмообразующего газа был применен аргон. Для сбора продуктов конденсации паров углерода использовался коллектор с варьируемой геометрией. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью следующего методов анализа: синхронного термического метода, включающего термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Состав газовой фазы определялся газовой хроматографией. Были определены оптимальные условия синтеза для каждой углеродной наноструктуры. Была установлена корреляция между морфологией углеродных наноструктур и составом плазмообразующей смеси. Было показано, что концентрация водорода в составе газовой фазы плазменной струи влияет на конечную морфологию структур. При использовании метана синтезируются углеродные нанотрубки, при применении пропан-бутановой смеси – онионы. Было проиллюстрировано влияние геометрии коллектора на морфологию синтезированных наноструктур. Использование в реакторе коллектора в форме цилиндра приводит к формированию графена. При установлении конического коллектора в реакторе образуется гидрированный графен.

Ключевые слова: *синтез, углеродные наноструктуры, плазменная струя, плазмотрон, аргон, конверсия, углеводороды, морфология.*

Введение

Наноразмерные углеродные материалы, в частности углеродные нанотрубки и производные графита, характеризуются уникальными физическими и механическими свойствами, что в сочетании с их высокой удельной поверхностью лежит в основе их широкого применения в качестве матриц для создания перспективных нанокомпозитов [1, 2].

В настоящее время круг основных методов синтеза этих материалов определен [3–7], а их развитие преимущественно связано с получением отдельных видов углеродных материалов и исследованием их структуры и свойств. При этом стоимость конечного продукта остается достаточно высокой, что ограничивает сферы применения этих материалов.

Целью данной работы является исследование высокопроизводительного синтеза углеродных наноструктур различной морфологии при конверсии углеводородов (метан, пропан-бутан) в полупромышленном плазмоструйном реакторе без использования низкого вакуума и катализаторов. Для изучения механизмов нуклеации углерода проведено исследование влияния состава газовой фазы, активированной газовым разрядом, на морфологию синтезируемых материалов.

Методики экспериментального исследования

а) Экспериментальная установка и методики исследования

Суть синтеза в струе заключается в одновременном вводе углеводородов с аргонном в мощный плазмотрон, что обеспечивает разложение смеси с последующим образованием углеродного пара, с резким охлаждением которого происходит нуклеация твердого углерода в объеме [8]. При использовании наиболее распространенного CVD-метода термическое разложение углеродсодержащих газов происходит с дальнейшим растворением на поверхности металлов углерода при высоких температурах и сегрегации (выделении) на поверхности при охлаждении.

Опыты показали, что, изменяя геометрию коллектора (от плоской до конусообразной), можно получать углеродные наноструктуры с разными характеристиками (от аморфной сажи до высокоупорядоченных наноразмерных кристаллитов графита, графена или углеродных нанотрубок). Рабочий объем реакционной камеры изменялся от 0,09 до 0,6 м³. Ввод углеводородов осуществлялся после установления температуры на поверхности коллектора в диапазоне 500–600 °С, который контролировали с помощью системы хромель-алюмелевых термопар.

Осаждение углеродных наноструктур проводилось в реакционной камере, которая после предварительной откачки воздуха наполнялась паро-газовой смесью из аргона и углеводородов. Газовую смесь активировали дуговым разрядом плазмотрона мощностью до 50 кВт с расширяющимся каналом выходного электрода-анода и вихревой стабилизацией плазменной струи [9]. Условия синтеза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза углеродных наноструктур

Мощность плазмотрона, (кВт)	Ток дуги, (А)	Напряжение, (В)	Давление, (Тор)	Расход газа, г/с		
				Аргон	Пропан-бутан	Метан
22–42	300–400	60–110	100–710	2,5–3,5	0,11–0,3	0,15–0,37

Оптические характеристики аргоновой плазмы с добавкой метана (рис. 1) снимались на трехканальном оптоволоконном спектрометре AvaSpec2048 со спектральным разрешением $0,1 \div 0,4$ нм в спектральном диапазоне $200 \div 1100$ нм. С помощью кварцевого конденсора $f = 150$ мм формировалось резкое изображение плазменного шнура в масштабе $1,0:1,0$.

Согласно результатам исследования электрических характеристик плазмотрона, в зависимости от рода плазмообразующего газа установлено, что вольт-амперная характеристика с использованием аргона – постоянно возрастающая, в отличие от характеристики, полученной при использовании гелия. Это свидетельствует об устойчивости горения дуги. Поэтому для экспериментов был выбран аргон в качестве плазмообразующего газа.

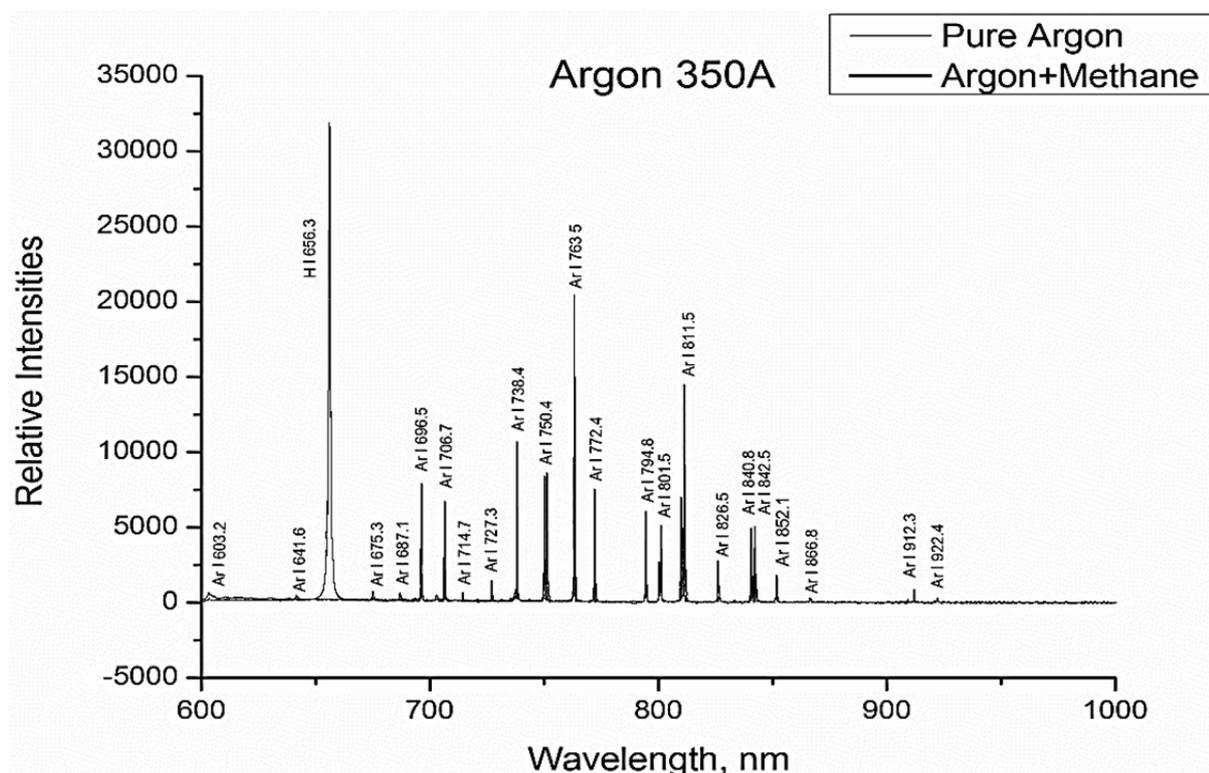


Рис. 1. Спектр излучения плазмы аргона с добавкой метана

Для непосредственной регистрации размерных параметров и морфологии синтезированных материалов применена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), микроскоп Hitachi S5500 с технологией in-lens для получения как сверхвысокого разрешения, так и высокой чувствительности EDS анализа, микроскоп MIRA 3 TESCAN с автоэмиссионным катодом Шоттки в режиме высокого вакуума и просвечивающий электронный микроскоп Titan Themis™.

б) Изучение структурно-морфологических свойств углеродных материалов

Для оценки эффективности синтеза, фазового состава и термостабильности углеродных продуктов применялись методы термического анализа: ДСК и ТГ (Netzsch) при линейном нагревании на воздухе с шагом 10 град/мин – в интервале температур

20–1000 °С, в аргоне с шагом 5 град/мин – в интервале температур 20–1300 °С.

в) Анализ стабильных продуктов конверсии газообразных углеводородов методом газовой хроматографии

Анализ состава исходных смесей и смесей продуктов выполнен при помощи метода газовой хроматографии. С этой целью были применены следующие методики.

Анализ перманентных газов – водорода, кислорода, азота, СО, а также метана – выполняли на капиллярной колонке с молекулярными ситами Molsieve 5А, детектор – микрокатарометр (μ TCD). Для количественного определения водорода используется газ-носитель аргон.

Анализ легких углеводородов от метана до бензола и толуола выполняли на капиллярной колонке с оксидом алюминия Al_2O_3/KCl PLOT, детектор – пламенно-ионизационный (ПИД).

Альтернативный анализ легких углеводородов вместе с легкокипящими кислородсодержащими органическими веществами, например, метиловым спиртом, – на капиллярной колонке с полимерным сорбентом PorqBOND Q, детектор – ПИД. Анализ CO_2 и паров H_2O , а также суммарное определение аргона, кислорода, азота и СО – на набивной колонке с полимерным сорбентом HayeSepQ, детектор – катарометр, газ-носитель – гелий.

Результаты экспериментальных данных и их обсуждение

При пиролизе метана в аргоновой плазме соотношение газовых фаз варьировали от 0,1:1 до 0,33:3. В экспериментах использовался метан двух марок: марки А и технический. Пропан-бутановая смесь применялась при соотношении пропана к бутану равном 70:30 по массе.

На электронных снимках (рис. 2, 3) видно, что морфология наноструктур представляет собой хлопья с дисперсией латеральных размеров от 400 до 600 нм. По результатам термогравиметрии окисление этих структур происходит в интервале, характерном для окисления углеродных нанотрубок. Изображения хлопьев различаются вспученностями на поверхности хлопьев. С изменением геометрии коллектора при конверсии метана формируется гидрированный графен. При нагревании образца выделяется водород в характерных областях температур в интервале 200–1200 °С [10].

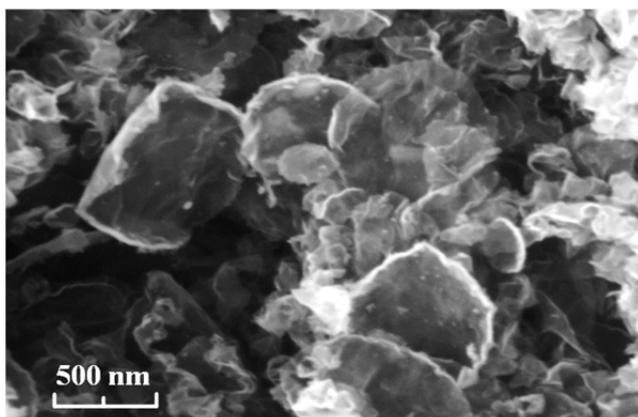


Рис. 2. Морфология графена, полученного при конверсии метана в струе аргона. 650 Top

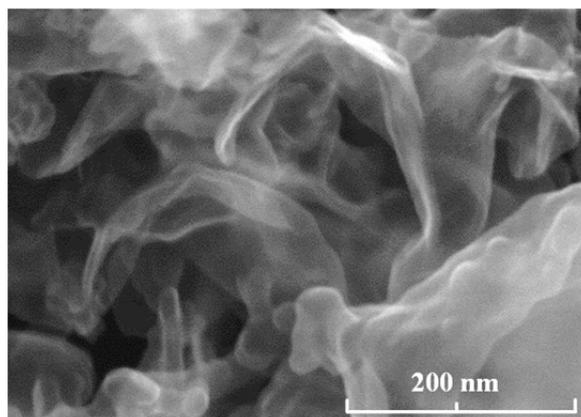


Рис. 3. Морфология гидрированного графена, полученного при конверсии метана в струе аргона. 710 Top

При конверсии смеси в диапазоне давлений 150–350 Тор образуется свыше 44 % масс. углеродных нановолокон (рис. 4, 5). Структуры представляют собой многослойные цилиндры с открытыми концами диаметром до 200 нм и длиной до 1 мм, которые собраны в спирали с большим и малым шагом.

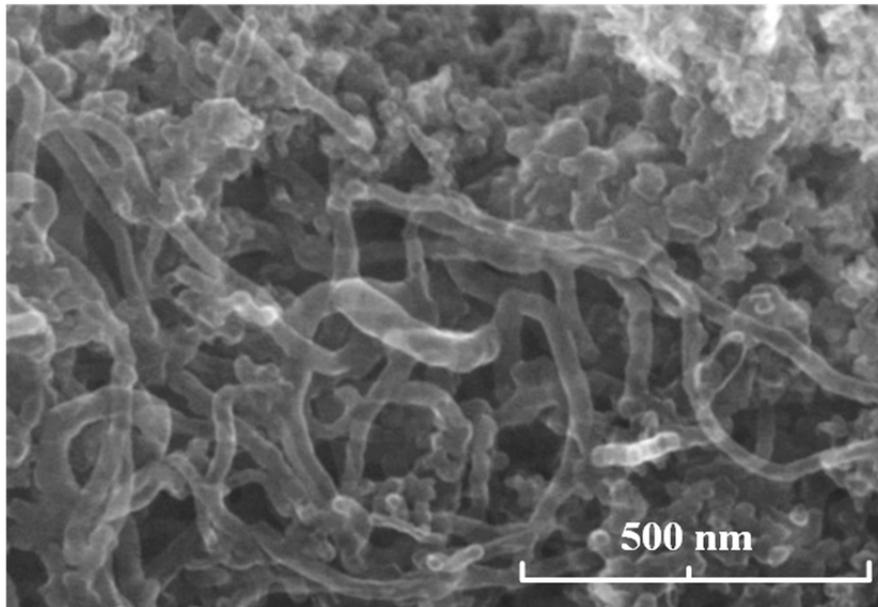


Рис. 4. Морфология нанотрубок, полученных при конверсии метана в струе аргона. 350 Тор

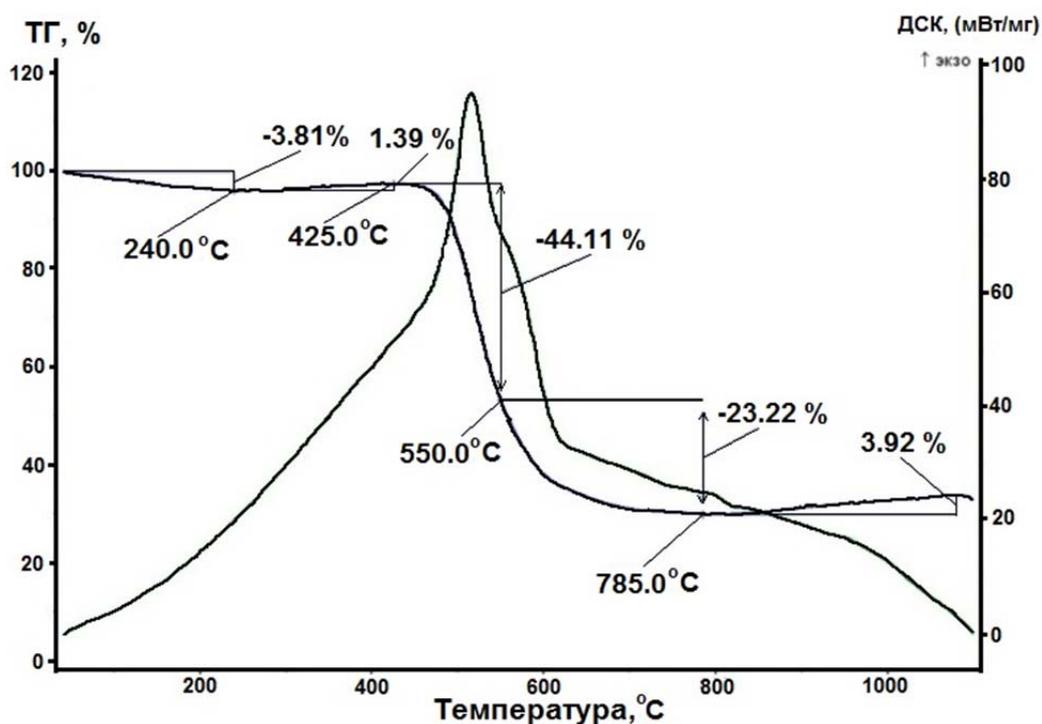


Рис. 5. Термоокисление нанотрубок, полученных при конверсии метана в струе аргона. 350 Тор

При добавлении пропан-бутановой смеси в струю аргона формируются онионы (рис. 6), содержащие до 93 % мас. углерода.

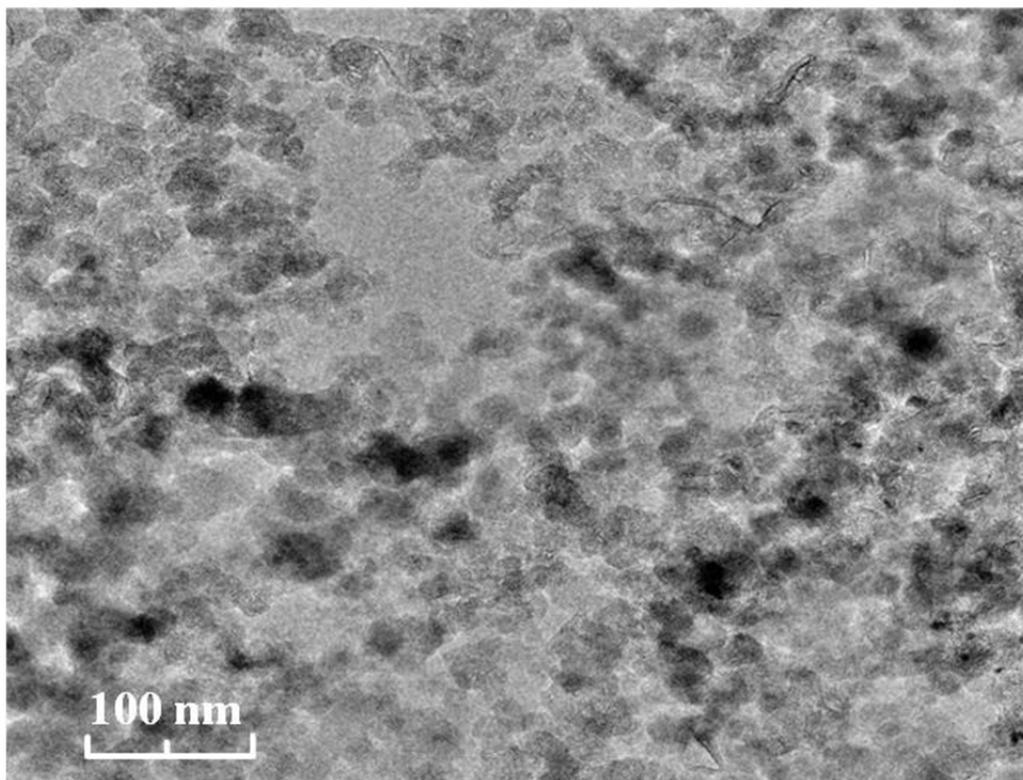


Рис. 6. ПЭМ изображения онионов, синтезированных при добавлении в плазму аргона пропан-бутана при 350 Тор

Согласно термогравиметрическим исследованиям, по термической стабильности наноструктуры, полученные из метана и пропан-бутановой смеси, незначительно отличаются друг от друга. При этом удельная поверхность онионов составила около $800 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Удельная поверхность образцов графенов составила $270\text{--}450 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ по методу БЭТ.

В таблице 2 представлены составы смеси продуктов конверсии метана и пропан-бутановой фракции. Основными продуктами реакции для всех исходных углеводородов являются ацетилен и твердый углерод. Среди газофазных продуктов заметный вклад также вносят водород, диацетилен, винилацетилен, бензол. В целом набор продуктов конверсии углеводородов в реакторе близок к набору продуктов плазмохимической конверсии легких углеводородов в ацетилен [11].

Таблица 2. Состав смеси продуктов конверсии углеводородов

Исходная смесь Отношение компонентов, г/г	Ar/CH ₄ 25.7 : 1	Ar/C ₃ -C ₄ 8.4 : 1
Продукты	масс. %	
		14,5
		0,24
		0
		0,012
		1,06
		38,0
		0,19
		0,0024
		0,0050
		0,011
		0,074
		0,050
		0,0033
		0,014
		0,49
		0,00048
		0,00048
		2,00
		0
		0,00052
		0
		0
		0,0070
		0,0034
		0
		0
		0,33
		0,0072
		0,046
H ₂	17,9	
CH ₄	17,2	
CH ₃ OH	0,041	
C ₂ H ₆	0,028	
C ₂ H ₄	1,28	
C ₂ H ₂	32,0	
C ₃ H ₈	0,42	
C ₃ H ₆	0,0038	
Allene C ₃ H ₄	0,0027	
Methylacetylene C ₃ H ₄	0,0076	
n-C ₄ H ₁₀	0,12	
iso-C ₄ H ₁₀	0,096	
Butenes C ₄ H ₈	0,0087	

C ₄ H ₆ -1,3	0,019	
Vinylacetylene C ₄ H ₄	0,40	
Ethylacetylene C ₄ H ₆	0,00021	
Dimethylacetylene C ₄ H ₆	0,00059	
Diacetylene C ₄ H ₂	1,06	
n-C ₅ H ₁₂	0,00071	
iso-C ₅ H ₁₂	0,0012	
neo-C ₅ H ₁₂	0	
Cyclopentane cyclo-C ₅ H ₁₀	0	
Pentenes C ₅ H ₁₀	0,0051	
Cyclopentadiene cyclo-C ₅ H ₆	0,0033	
isoprene C ₅ H ₈	0	
Hexenes C ₆ H ₁₂	0	
Benzene C ₆ H ₆	0,32	
Toluene	0,0016	
C8+	0,010	
Cs	29,1	43,0
SUMMA	100,0	100,0

Из таблицы видно, что при конверсии пропан-бутановой смеси образуется меньшее количество водорода, который, как известно, участвует в нуклеации углерода при формировании частиц, причем количество бензольных соединений незначительно различается. Примерно одинаково и содержание ацетилена. Эти вещества, согласно литературным данным, также участвуют в формировании наноструктур. Таким образом, из результатов газохроматографического исследования следует, что концентрация водорода в составе газовой фазы плазменной струи влияет на конечную морфологию структур. На формирование хлопьев или нитевидной структуры при конверсии одной и той же газовой смеси при равных условиях, по-видимому, влияет градиент температур, связанный с разным течением потоков при изменении геометрии коллектора. Для объяснения полученного эффекта в дальнейшем планируется проведение численного моделирования.

Получены экспериментальные данные, позволяющие поэтапно масштабировать процесс получения наноразмерной углеродной структуры желаемой морфологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ №: 16-08-00145, 16-08-00081, 18-08-00040 и 16-08-00057.

Литература

1. Zhang Q., Huang J.-Q., Qian W.-Z., Zhang Y.-Y., Wei F. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage // Small. – 2013. – V. 9, № 8. – P. 1237–126.
2. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications // Adv. Mater. – 2010. – V. 22, № 35. – P. 3906–3924.
3. Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B., Tang D., Yu B., Jiang C.,

Cheng H.-M. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // ACS Nano. – 2009. – V. 3, № 2. – P. 411–417.

4. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nat. Nanotechnol. – 2008. – V. 3, № 9. – P. 563–568.

5. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A.R., Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: a review on the past and recent developments // J. Ind. Eng. Chem. – 2014. – V. 20, № 4. – P. 1171–1185.

6. Zhang Q., Huang J.-Q., Qian W.-Z., Zhang Y.-Y., Wei F. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage // Small. – 2013. – V. 9, № 8. – P. 1237–1265.

7. Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – V. 33, № 1. – P. 419–501.

8. Shavelkina M.B., Filimonova E.A., Amirov R.Kh., Isakaev E.Kh. Methane/nitrogen plasma-assisted synthesis of graphene and carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2018. – V. 51, № 29. – P. 294005.

9. Исакаев Э.Х., Синкевич О.А., Тюфтяев А.С., Чиннов В.Ф. // ТВТ. – 2010. – Т. 48, № 1. – С. 105.

10. Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Shatalova T.B. Synthesis of Hydrogenated Graphene during Acetylene Conversion in Helium Plasma Jet // High Energy Chemistry. – 2018. – V. 52, № 4. – С. 343–347.

11. Rueangjitt N., Sreethawong T., Chavadej S., Sekiguchi H. // Plasma Chem Plasma Process. – 2011. – № 31. – С. 517–534.

Поступила в редакцию 30 июля 2018 г.

UDC 544.5

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-3-7-16

Gas phase composition effect on the carbon nanostructures properties during their synthesis in the volume of a plasma jet

***M.B. Shavelkina¹, I.V. Bilera², A.L. Ochkan¹, T.I. Borodina¹, M.V. Ilyichev¹,
T.B. Shatalova³, N.N. Kolobylina⁴***

¹ *Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences; Russia, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13, b. 2; mshavelkina@gmail.com;*

² *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences; Russia, 119991, Moscow, Leninsky prospect, 29;*

³ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics; Russia, 119991, Moscow, GSP-1, 1-2 Leninskiye Gory;*

⁴ *National Research Center «Kurchatov Institute»; Russia, 123182, Moscow, Akademi-ka Kurchatova pl., 1*

The results of an experimental study of carbon nanotubes, graphene materials synthesis, onions in the volume of a plasma jet produced using a dc plasma torch with an expanding channel of the output electrode and vortex stabilization of the arc are presented. The synthesis products were characterized by a synchronous thermal analysis method, scanning electron microscopy. The composition of the gas phase was determined by GC chromatography. A correlation between the morphology of carbon nanostructures and the composition of the plasma-forming mixture was established. Methane and propane-butane mixture were used as hydrocarbons. Argon was used as the plasma-forming gas. To collect the condensation products of carbon vapour, a manifold with variable geometry was used. The obtained materials were characterized by the following analysis methods: a synchronous thermal method, including thermogravimetry and differential scanning calorimetry, scanning and transmission electron microscopy. The composition of the gas phase was determined by gas chromatography. Optimal synthesis conditions for each carbon nanostructure were determined. A correlation between the morphology of carbon nanostructures and the composition of the plasma-forming mixture was established. It was shown that the concentration of hydrogen in the gas phase of the plasma jet affects the final morphology of the structures. When methane was used, carbon nanotubes were synthesized, onions were obtained by using a propane-butane mixture. The influence of reservoir geometry on the morphology of synthesized nanostructures was illustrated. The use of a collector in the form of a cylinder in the reactor leads to the formation of graphene. When a conical collector was installed a hydrogenated graphene was formed in the reactor.

Keywords: synthesis, carbon nanostructures, plasma jet, plasma torch, argon, conversion, hydrocarbons, morphology.

Received 30 July, 2018