

УДК 621.577

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖИ В ИМПУЛЬСНОМ
РАЗРЯДЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ
ИЗ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДА**Хасаншин Ильшат Ядыкарович
к.т.н.Попкова Оксана Сергеевна
к.т.н.*Казанский государственный энергетический
университет, Казань, Россия*

Статья описывает результаты опытных исследований получения фуллереновой сажи в плазме импульсного разряда. Получение фуллереновой сажи происходило при разложении мазута. Из особенностей экспериментальных условий можно указать то, что синтез фуллереновой наноуглеродной сажи происходил при атмосферном давлении. Анализ полученных образцов фуллеренового порошка производился методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией (MALDI). С целью повышения эффективности плазмохимических процессов катод рабочего участка экспериментальной установки выполнен в виде полого стакана с проницаемой нижней стенкой, через которую производилась подача углеводородного материала

Ключевые слова: ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ, НАНОУГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ,
ФУЛЛЕРЕН

UDC 621.577

**SYNTHESIS OF FULLERENE SOOT BY
PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR
DEPOSITION IN IMPULSING DISCHARGE AT
ATMOSPHERIC PRESSURE FROM LIQUID
HYDROCARBON**Hasanshin Ilshat Yadikarovitsh
Cand.Tech.Sci.Popkova Oksana Sergeevna
Cand.Tech.Sci.*The Kazan state energy university, Kazan, Russia*

The article describes the results of experimental researches of receiving fullerene soot in plasma of impulsing discharge. Receiving the soot of fullerene occurred at fuel oil decomposition. From features of experimental conditions, it is possible to specify that synthesis of fullerene nanocarbon soot occurred at atmospheric pressure. The analysis of the received samples of a fullerene soot was made by a mass spectrometry method with a laser desorption (MALDI). For the purpose of increase of efficiency of plasma chemical synthesis the cathode is executed in the form of a hollow can with a permeable bottom wall through which giving of a hydrocarbon material was made

Keywords: PLASMA ENHANCED CHEMICAL
VAPOUR DEPOSITION, NANOCARBON
MATERIAL, FULLERENE

Наноуглеродные материалы, прежде всего фуллерены и нанотрубки, с самого начала их недавнего открытия, вызывают интерес и активность исследователей. Фуллерены (fullerenes, buckminsterfullerenes, buckyballs) – аллотропная форма углерода – были открыты в 1985 году коллективом авторов: Крото (Англия, Сассекский университет), Хит О' Брайен, Керл и Смолли (США, университет Райса). В 1991 году авторы получили Нобелевскую премию за это открытие. Стоит также отметить, что по фуллеренам и их получению, исследованию и применению каждый год выходит в свет до 1000 и более публикаций. Обнаружено, что самоорганизация фуллереновых структур происходит повсюду: в космосе, в природных процессах на Земле, в промышленных процессах (черная

металлургия), в лабораториях. Большой интерес исследователей объясняется и тем, что изучение фуллеренов и нанотрубок развивается в направлении развития фундаментальной науки в целом, и тем, что наноуглеродные материалы находят всё большее прикладное применение в самых различных областях. Наряду с переворотом, который открытие фуллеренов произвело в фундаментальной науке, весьма многообещающее их промышленное применение, в первую очередь в качестве новых высокотехнологичных материалов. В соединении с другими веществами фуллерены и другие углеродные каркасные структуры позволяют получить материалы с принципиально новыми свойствами. В перспективе, сферы применения фуллеренов и модифицированных фуллеренами материалов практически не ограничены. В настоящее время исследования по практическому применению фуллеренов ведутся так активно, что любой существующий на сегодняшний день перечень применений будет неполным. Уникальное электронное строение фуллеренов определяет и их уникальные свойства, включая химическую стойкость, высокую прочность, жесткость, ударную вязкость, теплопроводность и электропроводность. В зависимости от особенностей молекулярной симметрии фуллерены и нанотрубки могут быть диэлектриками, полупроводниками, обладать металлической проводимостью и высокотемпературной сверхпроводимостью. Эти свойства в сочетании с наномасштабной геометрией определяют широчайший спектр их применения. Появляются перспективные промышленные технологии в первую очередь в области новых материалов, модифицированных фуллеренами, с уникальными физическими, химическими, механическими свойствами, которые находят применение в электронике, химии, медицине, оптике. Существует множество исследований, которые показывают, что применение новых наномодифицированных материалов позволит произвести улучшение эксплуатационных характеристик

транспортных средств и других специальных механизмов: присадки к маслам и смазкам, резко повышающие износоустойчивость пар трения в машинах и механизмах; антизадирные составы для узлов, работающих в условиях повышенных нагрузок. Из перспективных направлений применения фуллеренов можно отметить: создание новых конструкционных материалов с уникальными свойствами для использования в строительстве инженерно-технических сооружений, и при изготовлении средств индивидуальной защиты: тканые материалы специального назначения (ленты, волокна, паруса, канаты, сверхпрочные нити) на основе полимерных молекул, модифицированных фуллеренами; радиозащитные материалы на основе графитов, модифицированных фуллеренами; бетонополимеры повышенной прочности; легкие волокнистые графиты, модифицированные фуллеренами, как уплотняющие материалы; сверхпрочные (выше твердости алмаза) насадки и покрытия для специального инструмента; получение новых композиционных материалов электротехнического назначения: композиционные материалы скользящих сильноточных электрических контактов с повышенным ресурсом работы; материалы электродов химических источников тока; элементы сверхпроводящих конструкций на основе фуллереновых интеркаляторов.

В настоящее время разработано достаточно много методов получения фуллеренов. Из наиболее распространённых можно отметить методы, основанные на синтезе фуллеренов из углеродного газа, полученного испарением графита. «Отрыв» атомов углерода осуществляют при помощи электрической дуги [1], лазерного испарения [2], резистивного нагрева и т.д. Существуют методы, которые используют сжигание или пиролиз различных углеводородов [3].

Одним из наиболее перспективных методов, который бурно развивается в последнее время, является плазмохимический метод синтеза

углеродных наноматериалов. Точнее сказать, это целая группа методов, основанная на разложении углеводородов под действием различных электрических разрядов. Находят применение практически все виды разрядов: тлеющий [4,5], индуктивный [6], высокочастотный [7] и т.д. В качестве источника углерода используют ацетилен, пропан, бутан, метан, спирт, нефть, мазут – практически любые углеродсодержащие материалы. Из достоинств плазмохимических методов широко признаны малая энергоёмкость, низкие температуры процесса, наличие электрического поля, позволяющего управлять ориентацией нанотрубок и сбором фуллеренов – всё это, в конечном счёте, определяет их будущее прикладное значение.

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований плазмохимического синтеза фуллереновой сажи при разложении мазута под воздействием импульсного тлеющего разряда. Из особенностей экспериментальных условий нужно отметить то, что опыты проводились при атмосферном давлении. Изучение процессов получения наноуглеродных материалов при атмосферном разряде началось не так давно и обусловлено желанием отказаться от сложного и дорогостоящего вакуумного оборудования. К тому же, считается, что для обработки большого количества газа в условиях высокого давления при достаточно простой технологии единственно возможным средством для диссоциации газов является импульсный разряд при атмосферном давлении [8]. Тогда в течение короткого временного интервала в разряде создается оптимальная функция распределения плазменных электронов, подходящая для возбуждения энергетических уровней, соответствующих выбранным химическим реакциям.

Из опыта плазмохимического синтеза наноуглеродных материалов в разрядах при атмосферном давлении, можно, к примеру, отметить множество успешных экспериментальных исследований получения

вертикальных одно- и многослойных нанотрубок в различных разрядах при атмосферном давлении, которые проводили с соавторами Т. Nozaki [9], Lenka Zajíčková [10], Li Mingwei [11]. Получение фуллеренов при испарении графитовых электродов в электрической дуге при атмосферном давлении было изучено Чуриловым Г.Н. и др. [12].

Т.Nozaki и др. получили вертикальные однослойные нанотрубки в атмосферном разряде частотой 125 кГц в среде He/H₂/CH₄, при этом отмечается рост, прежде всего, различным образом ориентированных нанотрубок и углеродного нановолокна [9]. Исследования S. Maruyama и др. [14] показали интересное и важное с точки зрения практического применения воздействие ОН-групп на «вымывание» аморфного углерода.

Lenka Zajíčková с соавторами проводила изучение синтеза нанотрубок в СВЧ-разряде частотой 2,45 ГГц при атмосферном давлении в среде CH₄/H₂/Ar [10]. Диагностика полученного углеродного наноматериала производилось при помощи просвечивающей электронной микроскопии. На кремниевой подложке был отмечен рост многослойных углеродных нанотрубок (MWNT) без необходимости подогрева подложки и использования вакуумного оборудования.

Li Mingwei и др. [11] был изучен плазмохимический синтез углеродных нанотрубок в атмосферном коронном разряде. Средой синтеза была смесь метана и водорода, которая подавалась через каналы пластины из оксида алюминия, рост нанотрубок осуществлялся на подложке из кобальта. В результате исследования полученных материалов методами электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии был сделан вывод о том, что в образцах имеются углеродные нанотрубки диаметром 40 нм и длиной более, чем 4000 нм.

Kyung, Lee с соавторами [15] изучали барьерный ВЧ разряд для осаждения нанотрубок. Их исследования были проведены для многоэлектродной системы и капиллярного диэлектрического барьера.

Массовое получение многослойных нанотрубок при высоком давлении было продемонстрировано группой Smalley [16] при осаждении СО на частицы металла.

Вместе с тем, плазмохимическое получение фуллеренов при разложении жидких углеводородных материалов в условиях атмосферного давления практически не изучено.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

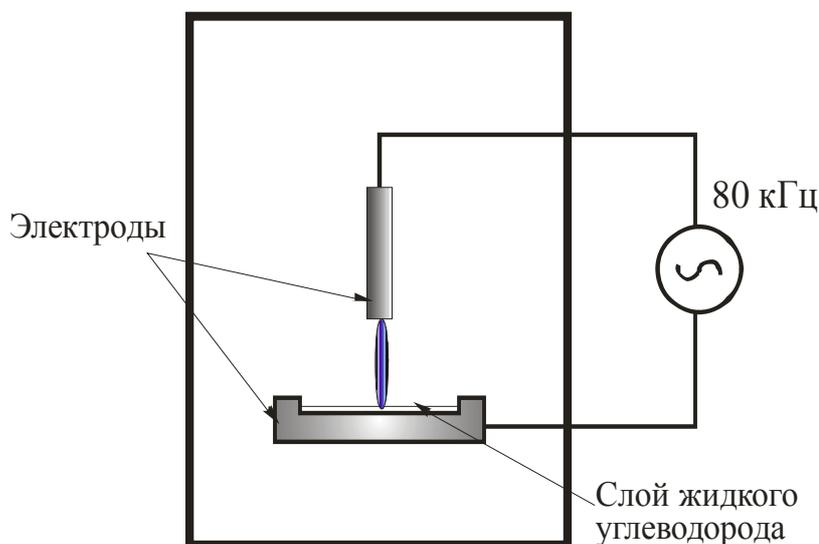


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

Верхний электрод – анод – представлял собой графитовый стержень, нижний электрод – катод – был выполнен в виде прямоугольной, медной ёмкости, дно которой было покрыто слоем мазута толщиной 2 мм. На электроды подавалось импульсное напряжение ≈ 12 кВ с частотой 80 кГц, мощность генератора составляла 300 Вт. Частота повторения импульсов выбиралась, исходя из требования, чтобы скважность обеспечивала значительную диссоциацию молекул электронами, произведенными во время импульса, а также из условия, чтобы не развивался дуговой разряд. В разрядной камере находился воздух при атмосферном давлении.

В ходе экспериментов углеродная сажа образовывалась в слое мазута, а также в виде нитей, которые под действием конвекции поднимались вверх и оседали на стенках разрядной камеры.

Полученные образцы наноуглеродной сажи были исследованы методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией (MALDI). В результате проведенного анализа в области масс ниже 4000 m/z наблюдается воспроизводимый ряд ионов в диапазоне масс от 600 m/z до 3000 m/z , при этом разница в массе между соседними пиками ионов составляет 24 m/z (рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о наличии широкого ряда соединений с общей элементной формулой C_n+C_{2m} , где $n > 50$, $m = 1...300$.

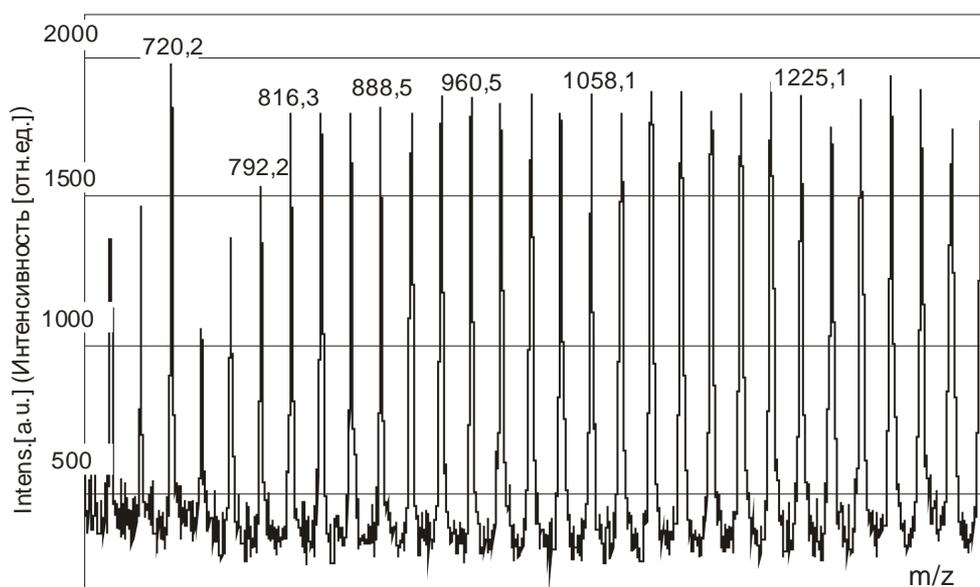


Рис. 2. Результаты исследования образца методом масс-спектрометрии с ионизацией MALDI.

Для сопоставления и идентификации наблюдаемых на рис. 2 пиков интенсивности можно привести спектр лазерной десорбции фуллереновой сажи, полученной электродуговым методом [12]. Анализ в данной работе проводился на масс-спектрометре MALDI-TOF VISION 2000 (Finigan). На

рис. 3 легко видеть аналогичные серии пиков, соответствующих кластерам с последовательным кратным ростом массы вплоть до C_{84} .

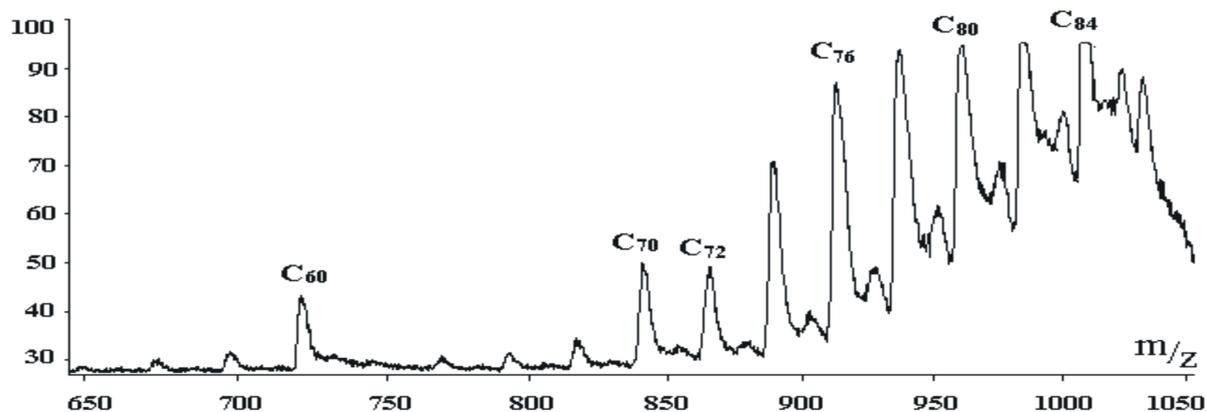


Рис. 3. Масс-спектр лазерной десорбции образца фуллереновой сажи, полученной электродуговым методом [12].

При масс-спектральных исследованиях в области >1400 m/z были зарегистрированы пики ионов (см рис. 4, 5).

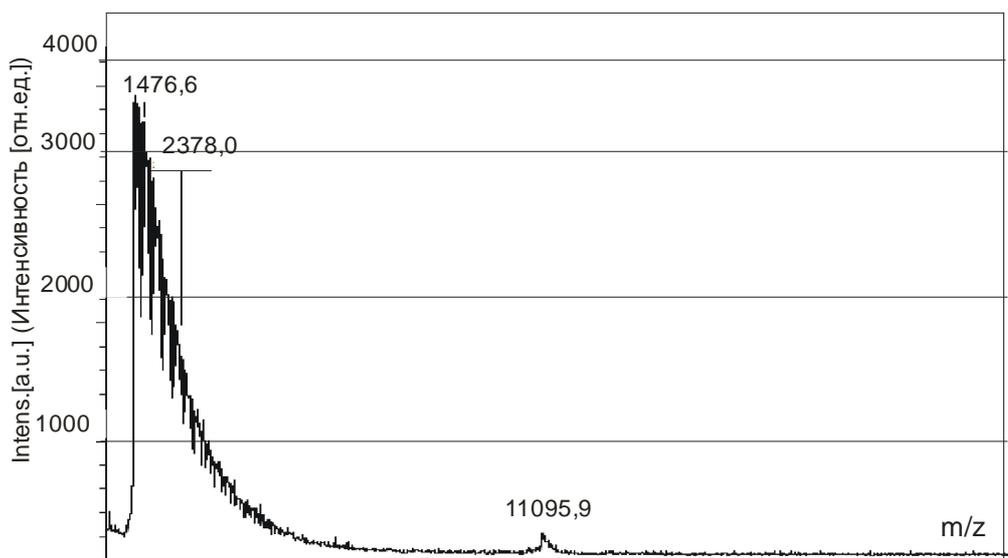


Рис. 4. Масс-спектр углеродного образца в области $m/z > 1400$.

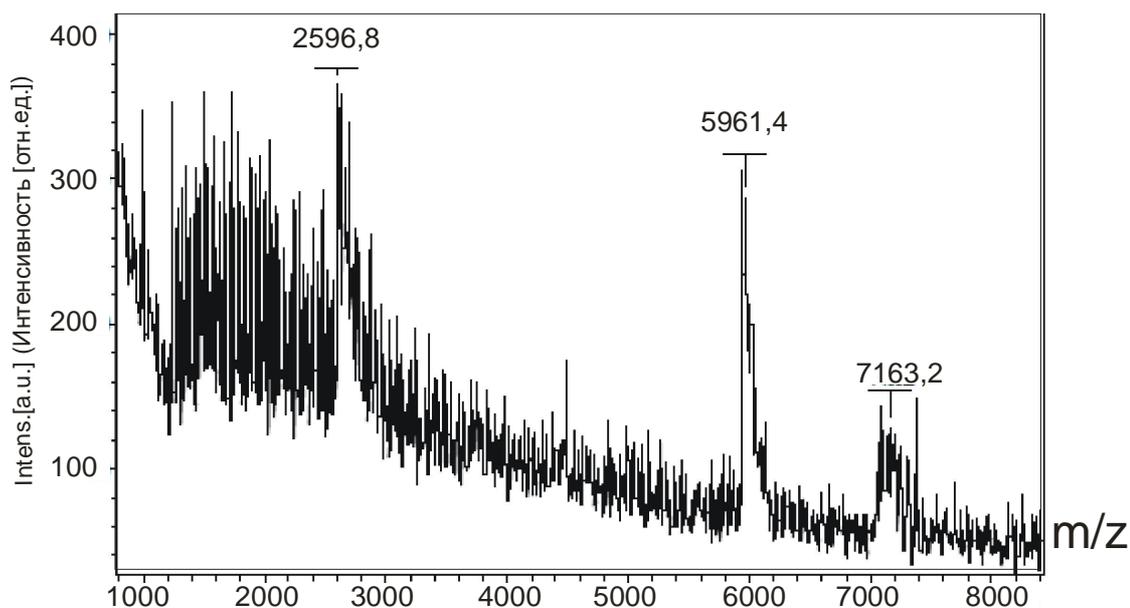


Рис. 5. Масс-спектр углеродного образца в области $1000 < m/z < 8000$.

Несмотря на то, что экспериментальные условия не соответствовали общепринятым условиям для получения нанотрубок (главным образом, из-за отсутствия катализатора), вместе с тем, масс-спектр, приведённый на рис. 4, может свидетельствовать о наличии в образце молекул углеродных нанотрубок. Если предположить их наличие, то это могут быть однослойные нанотрубки, которые имеют относительно малую длину – не более 15 нанометров.

В экспериментальной установке в качестве плазменного источника применялся импульсный тлеющий разряд, который относится к разрядам с холодным катодом. То есть процессы термоэлектронной эмиссии не играют значительной роли для поддержания разряда, в отличие от способов, где в качестве плазменного источника применен дуговой разряд, и где одним из основных механизмов эмиссии электронов, обеспечивающего поддержание самостоятельного разряда, играет термоэлектронная эмиссия, то есть отрыв электронов с катода, разогретого до высокой температуры. Также одной из особенностей электрической дуги является высокое значение силы тока, что требует применения

мощных источников питания. Все эти факторы приводят к большим затратам энергии, значительная часть которой затрачивается не на целевое разложение молекул углеводорода. Кроме того, при дуговом разряде происходит разогрев катода, который требует мероприятий по его охлаждению, что также приводит к дополнительным затратам энергии на прокачку охлаждающей жидкости и усложнению конструкции устройства.

Применённый в исследованиях разряд имеет существенную термическую неравновесность: высокая электронная температура (порядка десятков тысяч кельвин) сочетается с низкой температурой ионного и нейтрального газа (400-800 К). Энергия электрического поля от источника передается свободным электронам, а затем, в столкновениях с молекулами углеводородного сырья, эта энергия расходуется на ионизацию, диссоциацию и возбуждение. В этом заключается принципиальное отличие применение такого вида разряда для разложения углеводородного сырья и последующего синтеза наноуглеродного материала от дугового разряда. Разрыв связей длинных углеводородных молекул и появление атомарного углерода и водорода происходит за счет «бомбардировки» электронами, а не за счет испарения/разложения в термической плазме, что существенно снижает энергоёмкость процесса.

В других способах указывается, что применяется термическая плазма, которую в первую очередь используют в качестве источника тепла для испарения твердого углерода или диссоциации газообразных соединений углерода. Там же отмечается, что в термических плазмах электроны и ионы обладают одинаковой температурой – обычно 5000-50000 К.

Термическая неравновесность также влияет на повышение процентного содержания наноуглеродного материала, в первую очередь фуллеренов. Термодинамика синтеза молекулы фуллерена такова, что атомы углерода, полученные в ходе разложения углеводородов, требуют

быстрого охлаждения. Для этой цели часто применяют буферный газ и специальные охлаждаемые поверхности. В случае применяемого разряда сама плазменная область – «холодная».

В ходе экспериментов оказалось, что организация подачи жидкого углеводорода на электрод затрудняется тем, что в месте присоединения разряда мазут быстро испаряется и плазмохимический процесс прекращается. Для непрерывной подачи углеводорода в разрядную область поверхность электрода была выполнена в виде пронцаемого сетчатого стакана (см. рис. 6).

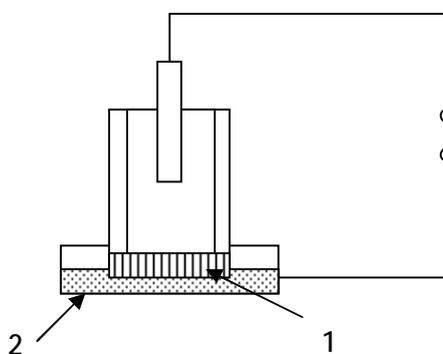


Рис. 6. Полый электрод с пронцаемой стенкой. 1 – электрод с пронцаемой стенкой; 2 – ёмкость с жидким углеводородом.

Электроды расположены соосно, при этом полый противоэлектрод является катодом, имеющим форму стакана с пронцаемым дном, а анод расположен внутри полости катода с возможностью перемещения вдоль их оси.

Применение в экспериментальной установке полого катода для создания плазмы разряда увеличивает концентрацию и среднюю энергию электронов за счет того, что электроны осциллируют в полости полого катода, многократно отражаясь от прикатодного барьера. За счет этого

время жизни их внутри полости полого катода возрастает, что приводит к более эффективной ионизации и возбуждению молекул углеводородного газа. При увеличении энергии электронов сечение возбуждения энергетических уровней молекул углеводородов быстро растет, что значительно увеличивает вероятность распада молекул, в том числе, на атомы углерода и водорода, что приводит к повышению эффективности плазмохимических процессов.

В экспериментальных исследованиях подача углеводородного сырья производилась через проницаемую нижнюю стенку полого катода, что позволяет решить целый комплекс проблем.

При прохождении через стенку катода происходит предварительный разогрев углеводородного сырья, что увеличивает эффективность плазмохимических процессов. Также подача углеводородного сырья через проницаемую нижнюю стенку полого катода позволяет решить проблему охлаждения материала катода, который в промышленных установках не так значительно, как в электродуговых процессах, но все же может разогреваться. Ещё одно из преимуществ применения проницаемой стенки полого катода – это возможность применения не только газообразного, но и жидкого углеводорода, в зависимости от проницаемости стенки катода. При этом появляется новый механизм плазмохимических процессов в реакторе: разложение углеводородного сырья и синтез нанокремниевых материалов происходит не только в объеме плазмы, но и на поверхности катода. Поверхность катода при использовании жидкого углеводородного сырья покрыта тонким слоем жидкости, в котором под воздействием электрического разряда происходят процессы испарения, разложения, диссоциации молекул. При этом часть молекул разлагается до атомарного водорода и углерода непосредственно в прикатодной области, а часть испаренного материала диссоциирует в объеме плазмы.

Список литературы

1. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. The success in synthesis of macroscopic quantities of C₆₀ //Chem.Phys. Lett.-1990. -V.170. -P.167.
2. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 243 (1995) 49.
3. Howard, J.B., VanderSande, J.B. and Das Chowdhury, K. Production of Fullerenic Soot in Flames // United States Patent No. 6,162,411 (December 19, 2000). Assigned to Massachusetts Institute of Technology.
4. Merkulov V I, Lowndes D H, Wei Y. Y., Eres G. and Voelkl E. 2000 Appl. Phys. Lett. 76 3555.
5. Chhowalla M, Teo K. B. K., Ducati C., Rupesinghe N. L., Amaratunga G. A. J., Ferrari A. C., Roy D., Robertson J. and Milne W. I. 2001, J. Appl. Phys. 90 5308.
6. Delzeit L., McAninch I., Cruden B. A., Hash D., Chen B., Han Jand, Meyyappan M. 2002, J. Appl. Phys. 91 6027.
7. Ho G. W., Wee A. T. S., Lin, J. et al., Synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes on Ni catalyst using radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2001, 388: 73-77.
8. Satoshi Sugimoto, Shunji Norikane, Atsushi Takehara, and Seiichi Goto. Operating Characteristics of a Glow Plasma Discharge at Atmospheric Pressure//Proc. 1996. Int. Conf. On Plasma Physics, Nagoya, 1996.
9. T. Nozaki, K. Ohnishi, K. Okazaki, U. Kortshagen. Carbon 45, 364 (2007).
10. Lenka Zajíčková, Ondrej Jašek, Marek Eliáš. Synthesis of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition in an atmospheric-pressure microwave torch. //Pure Appl. Chem., Vol. 82, No. 6, pp. 1259–1272, 2010.
11. Li Mingwei, Hu Zheng, Wang Xizhang, Wu Qiang, Lu Yinong. Synthesis of carbon nanotube array using corona discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition. //Chinese Science Bulletin, 2003, Vol. 48, № 6, 534-537.
12. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Марачевский А.В., Селютин Г.Е., Лопатин В.А., Глущенко Г.А. Синтез порошковых ультрадисперсных материалов в плазме дуги килогерцового диапазона. // Наука – производству. – 2003. - № 5.- С.52-54.
13. Рябенко А.Г. http://library.gpntb.ru/cgi/irbis64r/62/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=ATRF&P21DBN=ATRF&S21S TN=1&S21REF=4&S21FMT=fullw&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=M=&S21 COLORTERMS=0&S21STR=Механизмы образования и взаимодействий углеродных нанокластеров: автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / А. Г. Рябенко. - Черноголовка, 2008.
14. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno. Chem. Phys. Lett. 360, 229 (2002).
15. Y.-H. Lee, S.-H. Kyung, C.-W. Kim, G.-Y. Yeom. Carbon 44, 799 (2006).
16. J. Hafner, M. Bronikowski, B. Azamian, P. Nikolaev, A. Rinzler, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley. Chem. Phys. Lett. 296, 195 (1998).