

УДК:539.216; 539.141

## ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Р.Х. Амиров\*, Э.Х. Исакаев\*, М.Б. Шавелкина\*, Т.Б. Шаталова\*\*

\*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2  
E-mail: Mshavelkina@gmail.com

\*\*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
11999, Москва, ул. Ленинские горы, 1, корп. 3. E-mail: shatalovatb@gmail.com

### Аннотация

Представлены новые экспериментальные данные по синтезу углеродных наноструктур с применением плазменной горелки постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода. Продукты синтеза полученные пиролизом углерода в плазмоструйном реакторе были проанализированы методами электронной микроскопии, термогравиметрии, фазового и рентгеноструктурного анализа. Была изучена зависимость выхода углеродных наноструктур из плазмообразующего газа от давления, расхода исходной смеси, катализаторов и продуктов синтеза.

**Ключевые слова:** наноматериалы, плазмотрон, углерод, пар, жидкость, твердое тело, нанотрубки, нанонити

### Введение

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения наноматериалов. Это обусловлено разнообразием состава и свойств нано-материалов, с одной стороны, а с другой – позволяет расширить ассортимент данного класса веществ, создавать новые и уникальные.

Формирование наноразмерных структур может происходить в ходе таких процессов, как фазовые превращения, химическое взаимодействие, рекристаллизация, аморфизация, высокие механические нагрузки, биологический синтез. Как правило, формирование наноматериалов возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий, что требует создания специальных условий и, зачастую, сложного и прецизионного оборудования.

Совершенствование ранее известных, и разработка новых методов получения наноматериалов определило основные требования, которым они должны соответствовать, а именно:

- метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- метод должен обеспечивать временную стабильность наноматериалов, т.е. в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления;

- метод должен иметь высокую производительность и экономичность;
- метод должен обеспечивать получение наноматериалов с определенным размером частиц или зерен, причем их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким.

Однако в настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований. В зависимости от способа получения такие характеристики наноматериалов, как средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, величина удельной поверхности, содержание в них примесей и др., могут колебаться в весьма широких пределах.

Известно, что физические методы позволяют получать разнообразные структуры аллотропных форм углерода в макроскопических количествах. Это в первую очередь методы испарения – конденсации. Они основаны на получении порошков в результате фазового перехода пар – твердое тело или пар – жидкость – твердое тело в газовом объеме либо на охлаждаемой поверхности. Сущность метода состоит в том, что исходное вещество испаряется путём интенсивного нагрева, а затем резко охлаждается. Нагрев испаряемого материала может осуществляться различными способами: резистивным, лазерным, плазменным, электрической дугой, индукционным, ионным.

## Результаты и их обсуждение

Основной целью работы является получение углеродных наноматериалов при пиролизе углеродсодержащих прекурсоров в плазмоструйном реакторе и конденсации углерода как в присутствии катализаторов, так и без них.

В ОИВТ РАН создана установка [1] для разработки эффективного синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на базе плазмотрона постоянного тока и для апробирования опытно-промышленной технологии. На базе установки предполагается разработать технологию, значительно более производительную, чем существующий дуговой метод [2].

Отличие от широко используемого дугowego метода в установке исходные материалы для синтеза наноматериалов (углерод в виде сажи или углеводородного газа – и катализаторы - смеси порошков 3d-металлов Ni, Co, Y и Fe) вместе с рабочим газом (аргон, гелий) подаются в плазмотрон постоянного тока мощностью до 35 кВт, после чего происходит их испарение в плазменной струе с дальнейшим резким охлаждением образованного углеродного пара и катализаторов с образованием углеродных нано-трубок как в газовом объеме, так и на поверхности твердых материалов. В качестве плазмотрона используется оригинальный генератор плазмы – плазмотрон с расширяющимся каналом выходного электрода-анода.

По сравнению с известным дуговым методом синтеза, где происходит испарение графитовых электродов и впрессованных в них катализаторов, где поле температур, распределение концентрации паров углерода и скорость охлаждения струи устанавливаются фактически только током дуги и геометрией разрядного промежутка, используемый подход имеет следующие продемонстрированные

преимущества:

✓ углеродные материалы (сажа или газ (метан, пропан, бутан), мелко – и ультрадисперсные металлические катализаторы (Ni, Co, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.) вводятся одновременно вместе с рабочим газом (аргон, гелий) в плазмотрон, что позволяет проводить испарение углерода и металлических катализаторов не только в струе плазмы, но и в области существования дугowego разряда, что понижает требования к размерам углеродных материалов и металлических катализаторов.

✓ расход углеродсодержащих материалов, катализаторов, плазмообразующего газа, и мощность плазмотрона регулируются независимо друг от друга;

✓ возможно использование металлических катализаторов в разнообразных комбинациях и различных концентрациях;

✓ созданная экспериментальная установка позволяет работать в диапазоне давлений от 300 до 710 Торр;

✓ меняя давление и скорость плазменной струи можно в широких пределах варьировать скорость охлаждения получаемого углеродного пара;

✓ время непрерывного синтеза ограничивается ресурсом катода плазмотрона, что может составить 50 часов для используемых конструкций медных катодов с вольфрамовой вставкой.

Отметим, что используемый подход и выбранные параметры основаны на предварительно проведенных исследованиях. Определены параметры плазмы в плазмотроне на основе спектральных измерений.

Отработаны методики инъекции дисперсного материала. Определены условия, когда введение дисперсного материала (графит, сажа) в плазмотрон не влияют на устойчивость работы плазмотрона. Исследовано характерное время установления поля температур в графитовом реакторе.

Проведенные эксперименты показали, что время работы реактора с плазмообразующим газом ограничивается катодной частью плазмотрона, что связано с резким увеличением теплового потока. Для решения этой проблемы с целью увеличения расхода газа была решена проблема оптимизации геометрии катодного узла.

Для получения углеродных продуктов синтеза использовали герметичную камеру, в верхней части которой устанавливали охлаждаемый водой реактор длиной 50 см с внутренней поверхностью из графита. В реактор поступала струя плазмы из плазмотрона постоянного тока при его высокой средней мощности до 35 кВт.

Рабочий газ с углеродсодержащим материалом и катализатором вводился тангенциально через вихревую камеру. Сбор продуктов синтеза осуществлялся в охлаждаемом водой коллекторе и на выходе из него – металлической мишени, которая устанавливалась перпендикулярно газовому потоку. Дуговой раз-

ряд обеспечивался соосно расположенными стержневым катодом и с расширяющимся каналом на выходе – анодом. Катод и анод охлаждались водой. Расстояние между электродами составляло 6 мм.

Прямой ввод прекурсоров с катализаторами или без них позволял выбрать оптимальный тип прекурсора или катализатора, как с точки зрения структуры наноматериалов, так и эффективности их образования.

Для каждого эксперимента ввод мелкодисперсных порошков или углеводородов осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 10 мин для твердой фазы и 3 мин для газовой и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах.

Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех экспериментах постоянной величиной и равнялась 250-400 А. Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 80 В в зависимости от условий эксперимента (давления гелия или аргона и их расхода).

В качестве исходного углеродсодержащего материала использовались сажа, графит в порошкообразном или гранулированном виде, а также смесь природных газов – пропан с бутаном в соотношении 70:30%.

Испарение в плазмоструйном реакторе проводилось в среде гелия и аргона. Гелий использовался при давлениях 350-710 Торр при изменении расхода от 0,5 до 1 г/сек, расход аргона менялся от 1,5 до 3,5 г/сек при давлениях 450-600 Торр.

Для исследования структуры исходных материалов и продуктов синтеза в работе применялись метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии.

Для оценки эффективности синтеза, термической стабильности и фазового состава углеродных продуктов применялся метод термогравиметрии.

В качестве катализатора в экспериментах использовались различные комбинации мелкодисперсных соединений 3d-металлов: Ni, Co, Y и Fe, с различным весовым содержанием металла по отношению к саже. Для комбинаций Ni+Co и Ni+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалась одна концентрация. При использовании комбинации катализаторов Ni+Co+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> варьировали каждый компонент от минимального до максимального значения.

Расход сажи с катализаторами составлял 0,18-2,11 г/мин. Оптимальный выход угле-

родных нанотрубок наблюдался при расходе 0.45 г/мин и концентрации катализаторов до 20 вес.% в среде гелия при давлении 500 Торр, токе дуги 400 А.

Как показывают исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, на металлических поверхностях образуются основные типы углеродных структур: аморфный углерод, нанотрубки различной морфологии и графитизированные частицы углерода.

Окислительная термогравиметрия позволяет оценить количество аморфного углерода, нанотрубок и графитовых частиц в саже, поскольку эти фракции окисляются при разных температурных интервалах: аморфный углерод – при 250-400 °С, УНТ – при 400-600 °С, а графитизированные частицы – при 700-900 °С, остающийся после прогрева до 1000 °С остаток состоит из оксидов металлов. Образующиеся нанотрубки характеризуются довольно узким распределением диаметров (от 16 до 74 нм в зависимости от условий) и являются преимущественно многостенными с открытыми концами.

Чем выше скорость расхода исходной смеси, тем короче нанотрубки, равномернее их топология, меньше дефектов. При использовании гелия образование нанотрубок существенно выше, чем при применении аргона. В случае аргона образуется большое количество аморфного углерода и сфероидальных наночастиц.

При давлении гелия 500 Торр при больших расходах и высоком содержании иттрия образуются многослойные графеновые структуры, частично покрытые аморфным углеродом. В аргоне при 600 Торр с уменьшением содержания иттрия в композиции Ni+Co+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за то же время синтеза формируются многослойные графены в окружении графитизированных частиц углерода.

Опыты по испарению сажи в присутствии карбонильного железа в качестве катализатора показали, что при тех же условиях синтеза в атмосфере гелия образуются нанотрубки в виде пространственных спиралей с диаметром от 15 до 100 нм.

Некоторые спирали имеют один виток. У других – витки разного размера. В целом продукт синтеза содержит тот же набор дополнительных углеродных структур: аморфный углерод и графитизированный углерод.

При пиролизе углеводородов в плазмотроне постоянного тока в найденных оптимальных условиях (500 Торр гелия или аргона при токе 400А для гелия и 350А для аргона) образуются углеродные структуры в виде двухмерных графеновых плоскостей.

В зависимости от материала поверхности в составе продуктов разложения углеводородов наблюдается также образование нанонитей, малодефектных нанотрубок и разветвляющихся нанотрубок (рис. 1). В незначительных количествах – аморфный углерод и отдельные графитизированные частицы углерода. На металлических поверхностях мишени (нержавеющая сталь) и коллектора (бронза) – графеновые плоскости и нанотрубки (рис. 2).

Термогравиметрический анализ подтвердил отсутствие аморфного углерода и графитизированных частиц.

При использовании аргона на подложке из пресованного графита формируются одностенные нанотрубки с большим диаметром по сравнению с нанотрубками, полученными при синтезе из сажи (рис. 3).

Таким образом, показана возможность получения углеродных наноструктур на плазмоструйной установке на основе плазмотрона постоянного тока с конструктивными особенностями, обеспечивающими широкие возможности для развития исследований при испарении углеродсодержащих твердофазных материалов и при пиролизе углеводородов и их последующей конденсации.

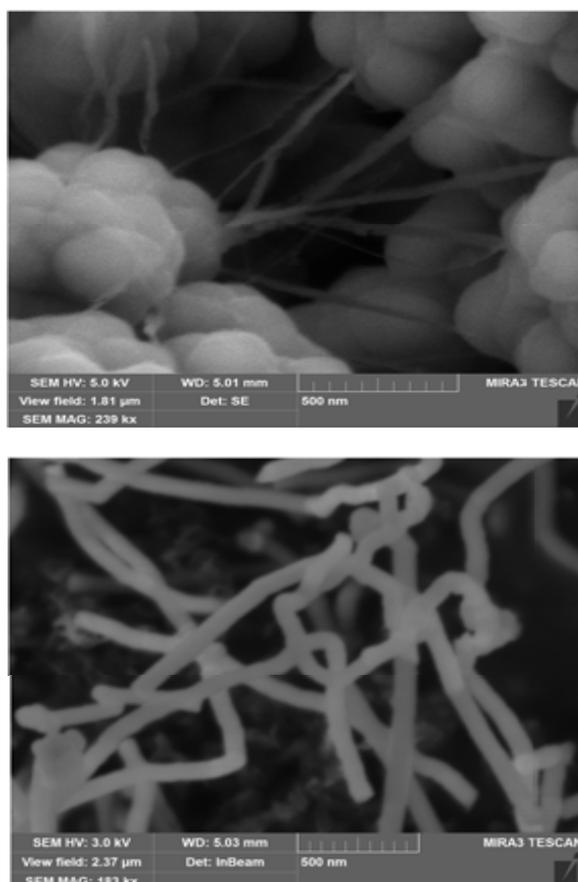


Рис. 1 – Морфология нанонитей и нанотрубок на пористом графите при пиролизе углеводорода в гелии

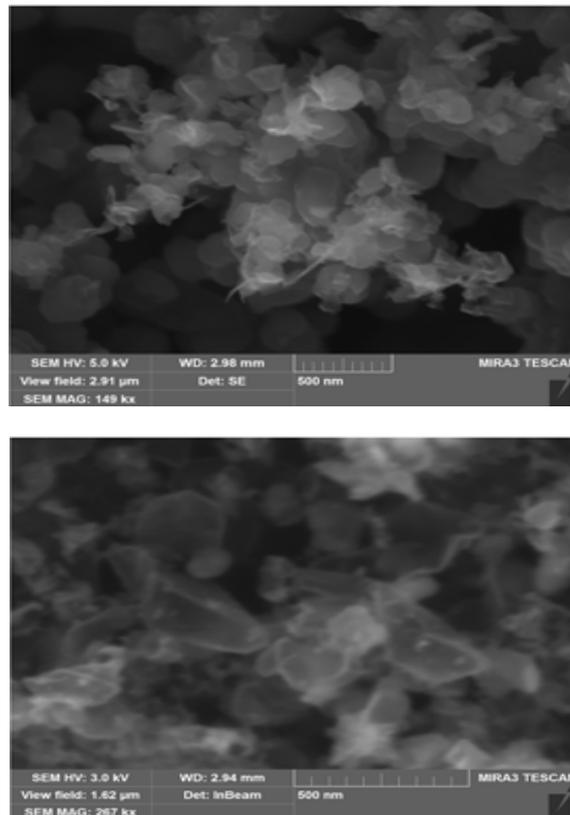


Рис. 2 – Морфология синтезируемых графеновых плоскостей при использовании аргона и гелия

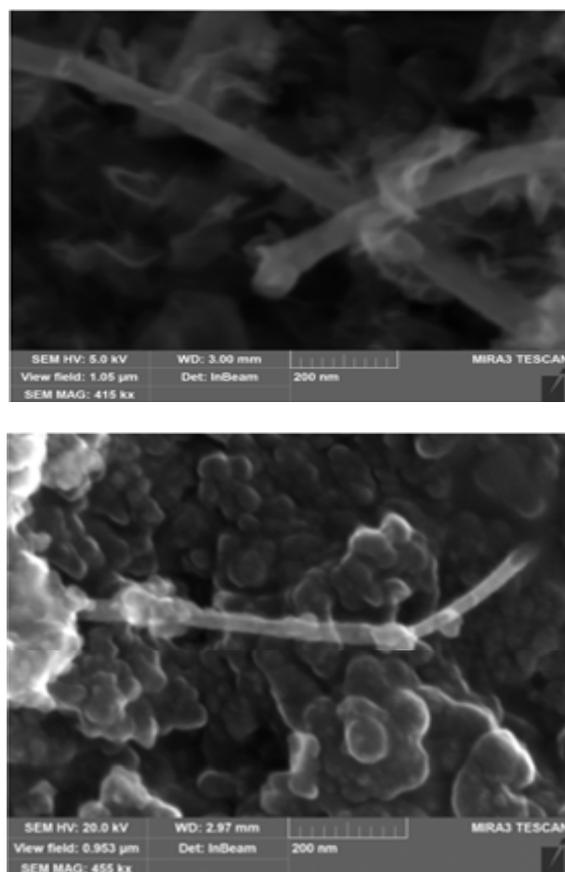


Рис. 3 – Морфология одностеночных нанотрубок на графитовой подложке при пиролизе углеводорода в аргоне и при испарении сажи в присутствии катализаторов

В целом получены экспериментальные данные, позволяющие поэтапно масштабировать процесс получения наноструктур желаемой морфологии. Установлена связь структурных и морфологических свойств углеродных наноструктур, получаемых при разложении углеводородов с материалом подложки и ее пористостью. Увеличение пор в графитовой подложке способствует образованию углеродных нанонитей. Выявлена независимость образования графеновых плоскостей от рода плазмообразующего газа. Показано, что введение с

мелкодисперсной сажей Fe приводит к формированию спрутообразных нанотрубок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант №12-08-00695.*

#### Литература

1. Раков Э.Г. // *Успехи химии*. **2000**. Т. 69. № 1. С. 41
2. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh. and Kiselev V.I.. // *Journal of High Temperature Material Process*, **2006**. V.10. No2. P.197-206

---

### PRODUCTION OF CARBON NANOSTRUCTURES BY THE DIRECT CURRENT PLASMA TORCH

**R.H. Amirov\*, E.Kh. Isakaev\*, M.B. Shavelkina\*, T.B. Shatalova\*\***

\*Associated Institute for High Temperatures of the RAS,  
125412 Moscow, Izhorskaya str., 13, building 2  
E-mail: Mshavelkina@gmail.com

\*\*M.V. Lomonosov Moscow State University,  
11999, Moscow, Lenin Hills street, 1, housing 3. E-mail: shatalovatb@gmail.com

#### Abstract

New experimental data on synthesis of carbon nanostructures by the direct current plasma torch with the divergent channel of output electrode are presented. Products of synthesis after pyrolysis of carbon precursor in plasma jet reactor have been characterized by methods of electronic microscopy, thermogravimetric and X-ray phase analysis. Dependence of the yield of carbon nanostructures from the type of plasma-forming gas, its pressure, consumption of soot with catalysts and material of surface of collecting has been established.

**Keywords:** nanomaterials, plasmatron, carbon, vapor, liquid, solid, nanotubes, nanowires

---

### ПЛАЗМАТРОНДЫ ТҰРАҚТЫ ТОК ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ КӨМІРТЕКТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ АЛУ

**Р.Х. Амиров\*, Э.Х. Исакаев\*, М.Б. Шавелкина\*, Т.Б.Шаталова\*\***

\*Ресей ғылым академиясының жоғары температуралар біріккен институты,  
125412 Мәскеу, Izhorskaya к., 13, 2 құрылым  
E-mail: Mshavelkina@gmail.com

\*\*М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу мемлекеттік университеті,  
11999, Мәскеу, Ленин таулар к., 1, 3 құрылым. E-mail: shatalovatb@gmail.com

#### Аннотация

Шығу электродының кеңейтілетін каналы бар тұрақты ток плазмалы жанғышын қолдану арқылы көміртекті наноқұрылымдар синтезі бойынша жаңа тәжірибелік мәндері келтірілген. Плазма ағынды реакторда көміртектің пиролизімен синтезделініп алынған өнімдер электронды микроскопия, термогравиметрия, фазалық және рентгенқұрылымдық анализдер әдістері арқылы зерттелген. Синтез өнімдері, катализаторлар, бастапқы қоспаның шығыны және қысымға байланысты плазматүзгіш газдан көміртекті наноқұрылымдар шығымы зерттелді.

**Түйін сөздер:** наноматериалдар, плазмотрон, көміртек, бу, сұйықтық, қатты, нанотүтікшелер, нано жіптер